

IONISCHE UND KOVALENTE BEITRÄGE ZUM
ELEKTRISCHEN FELDGRADIENTEN AM
KERNORT VON ^{19}F IN
FLUORIDEN DER ERSTEN ÜBERGANGSMETALLREIHE

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Physik
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

CHRISTOPH BERNHARDT
aus Wien

Marburg/Lahn 1975

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg (Lahn)

IONISCHE UND KOVALENTE BEITRÄGE ZUM
ELEKTRISCHEN FELDGRADIENTEN AM
KERNORT VON ^{19}F IN
FLUORIDEN DER ERSTEN ÜBERGANGSMETALLREIHE

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Physik
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

CHRISTOPH BERNHARDT

aus Wien

Marburg/Lahn 1975

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg (Lahn)



Vom Fachbereich Physik der Philipps - Universität
Marburg/Lahn als

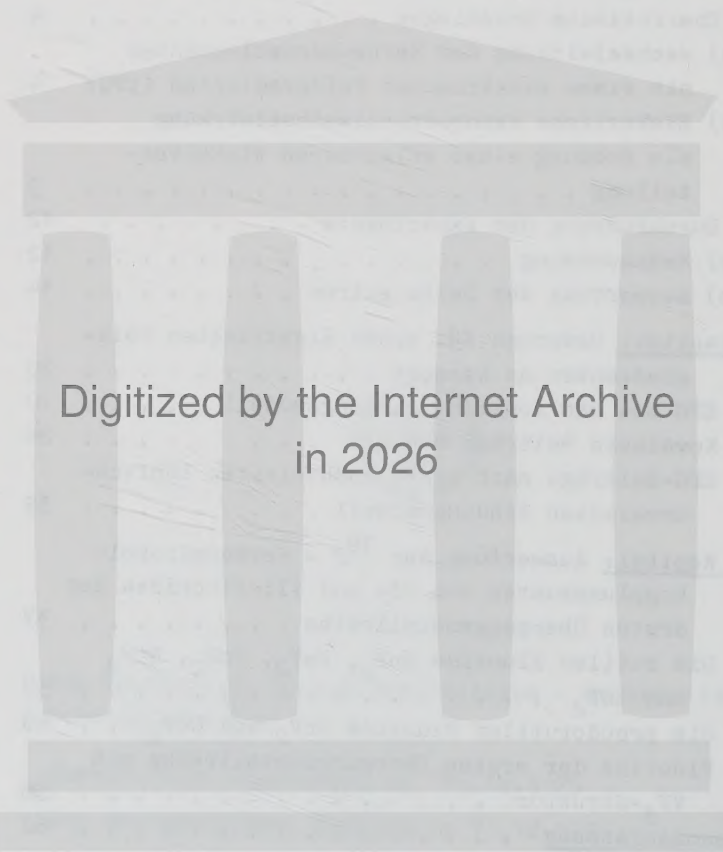
Dissertation angenommen am 15.12.1975

Tag der mündlichen Prüfung am 19.12.1975

Berichterstatter: Prof. Dr. F.W. Richter

Mitberichterstatter: Prof. Dr. W. Fuhs

Einleitung	1
<u>I. Kapitel:</u> Bestimmung von elektrischen Kristall- feldgradienten durch Messung der elektrischen Quadrupolwechselwirkung nach der Methode der gestörten Winkelverteilung	4
1. Theoretische Grundlagen	4
a) Wechselwirkung des Kernquadrupolmomentes mit einem elektrischen Feldgradienten (EFG)	4
b) Elektrische Kernquadrupolwechselwirkung als Störung einer anisotropen Winkelver- teilung	9
2. Durchführung der Experimente	12
a) Meßanordnung	12
b) Auswertung der Zeitspektren	14
<u>II. Kapitel:</u> Ursachen für einen elektrischen Feld- gradienten am Kernort	20
1. EFG und das ionische Bindungsmodell	20
2. Kovalente Beiträge zum EFG	24
3. EFG-Beiträge nach einem kombinierten ionisch- kovalenten Bindungsmodell	35
<u>III. Kapitel:</u> Auswertung der ^{19}F - Kernquadrupol- kopplungsdaten von II- und III-Fluoriden der ersten Übergangsmetallreihe	37
1. Die rutilen Fluoride MnF_2 , FeF_2 , CoF_2 , NiF_2 und ZnF_2	37
2. Die pseudorutilen Fluoride CrF_2 und CuF_2	49
3. Fluoride der ersten Übergangsmetallreihe mit VF_3 -Struktur	56
<u>Zusammenfassung</u>	62
<u>Anhang A:</u> Eigenschaften von Tensoren in Kristallen	65
<u>Anhang B:</u> EFG-Gittersummen nach dem Punktladungs- modell	71
<u>Anhang C:</u> Die unvollständige Gamma-Funktion	81
<u>Anhang D:</u> Beweis einer Beziehung, die in Anhang B verwendet wurde	82
<u>Literaturverzeichnis</u>	85



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552328_0063

E i n l e i t u n g

Die Messung der Kernquadrupolwechselwirkung - sie ist proportional zum Produkt aus dem Kernquadrupolmoment Q und dem durch die elektronische Umgebung des Kerns verursachten elektrischen Feldgradienten (EFG) am Kernort - konnte vielfach erfolgreich zur Deutung des Bindungsmechanismus zwischen dem den Meßkern enthaltenden Atom und einem Nachbaratom in Molekülen oder im Festkörper herangezogen werden.⁴⁶ Besondere Bedeutung hat die EFG-Bestimmung mit Hilfe der NQR-Spektroskopie an Hallogen-Kernen erlangt, von denen - mit Ausnahme von ^{19}F , dessen Kernspin im Grundzustand $1/2$ beträgt - Isotope vorliegen, die im Grundzustand ein Kernquadrupolmoment besitzen.

Mit Hilfe der Methode der gestörten Winkelkorrelation ist es möglich, die der NQR-Spektroskopie nicht zugängliche Kernquadrupolwechselwirkung am Kern ^{19}F durch Anregung in seinen $197\text{ keV}-(5/2^+)$ -Zustand durch die Reaktion $^{19}\text{F}(p,p'\gamma)^{19}\text{F}$ zu bestimmen. Die Vorteile dieser Meßmethode sind durch die lange Lebensdauer des 197-keV -Zustands von $T_{1/2} = 87\text{ ns}$, durch die hohe Anisotropie der emittierten Zerfallsgammastrahlung und durch die günstigen Protonen-Anregungsbedingungen im Beschleuniger-Energie-Bereich bis 4 MeV gegeben. Da der Kernspin des 197 keV -Niveaus $5/2$ beträgt, kann man - selbst an polykristallinen Targets - neben der Kernquadrupolwechselwirkungsfrequenz ($\omega_Q \propto Q \cdot V_{zz}$ auch den EFG-Asymmetrieparameter η) - eine Größe, die nur von der Ladungsverteilung der Kernumgebung in den einzelnen Mikrokristallen abhängt - bestimmen. Bei Kenntnis des Kernquadrupolmomentes Q ist somit die Bestimmung der EFG-Hauptachsenkomponenten möglich.

Unter dem Gesichtspunkt der chemischen Bindung ist ^{19}F interessant, da es unter allen Elementen die höchste Elektronegativität besitzt, also am ehesten in der Lage ist, hoch-ionische Bindungen mit anderen Elementen einzugehen. Inwieweit der aus der Messung ermittelte EFG am Kernort von ^{19}F in hoch-ionischen Fluoriden durch ein ionisches Bindungsmodell - das die umgebenden Ionen in erster Näherung als geladene, sich nicht überlappende Kugeln beschreibt - erklärt werden kann, ist der Ausgangspunkt unserer Fragestellung.

In der vorliegenden Untersuchung beschränken wir uns auf Fluoride der ersten Übergangsmetallreihe, und zwar:

- a) auf die rutilen Fluoride ZnF_2 , NiF_2 , CoF_2 , FeF_2 und MnF_2
- b) auf die Fluoride mit gestörter Rutil-Struktur CuF_2 und CrF_2 und
- c) auf die Fluoride mit VF_3 -Struktur CoF_3 , FeF_3 , CrF_3 , VF_3 und TiF_3 .

Folgende Gründe waren für die Wahl dieser Verbindungen maßgeblich:

- 1) Kristallstruktur und Kristall-Positionsparameter sind bekannt, so daß die EFG-Meßdaten mit den Ergebnissen von EFG-Rechnungen nach dem reinen Ionenmodell (Punktladungsmodell) verglichen werden können.
- 2) Die Metall-Ionen in den genannten Verbindungen unterscheiden sich nur durch die Anzahl der 3d-Elektronen, so daß die Fragestellung berücksichtigt werden kann, welchen Einfluß kovalente Bindungsanteile zwischen dem Fluor-2p-Orbital und dem Metall-3d-Orbital auf den EFG am Kernort des Fluors haben.
- 3) Die Metall-Ionen besitzen nahezu oktaedrische Liganden-Koordination. Dies ermöglicht aus gruppentheoretischen Erwägungen die Konstruktion einfacher MO - Wellenfunktionen im antibindenden Zustand zwischen einem Metall-3d-Orbital und den Fluorliganden-2p-Orbitalen, mit deren Hilfe die Kovalenzbeiträge zum EFG am Kernort des Fluors in den verschiedenen Verbindungen qualitativ in Abhängigkeit der Löcher in den antibindenden MO-Zuständen dargestellt werden können.

Im I.Kapitel werden die theoretischen und experimentellen Grundlagen der Meßmethode erläutert. Die Ursachen für einen EFG am Kernort in einem Kristall (ionische Umgebung, Sternheimer-Effekt, kovalente Beiträge zum EFG) werden im II.Kapitel erörtert und in einem kombinierten ionisch-kovalenten Bindungsmodell zusammengefaßt, das im III.Kapitel die Grundlage zur detaillierten Auswertung der EFG-Daten der genannten Fluoride bildet. Im Anhang werden wichtige Voraussetzungen für die Auswertung abgehandelt: Die Symmetrieeigenschaften des EFG als einem

symmetrischen Tensor werden aus den Transformationseigenschaften symmetrischer Tensoren im Anhang A abgeleitet. Die EFG-Punktladungsrechnungen haben wir nach einer schnell konvergierenden Methode der Gitterebensummutation nach de Wette und Schacher⁸⁷ durchgeführt, deren Grundzüge und Modifikationen im Anhang B zusammen mit Anhang C und D dargestellt werden.

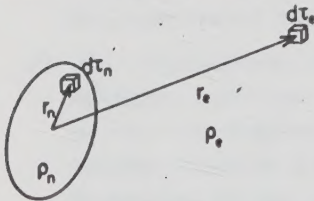
I. Kapitel

Bestimmung von elektrischen Kristallfeldgradienten durch Messung der elektrischen Quadrupolwechselwirkung nach der Methode der gestörten Winkelverteilung

1. Theoretische Grundlagen

a) Wechselwirkung des Kernquadrupolmomentes mit einem elektrischen Feldgradienten

Betrachten wir ein Atom mit der Kernladungsdichte ρ_n und der Elektronenladungsdichte der Hülle ρ_e , so ist die elektrische Wechselwirkungsenergie w_{el} zwischen beiden Ladungsdichten:



$$w_{el} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iint_{\tau_e \tau_n} \frac{\rho_n \rho_e d\tau_n d\tau_e}{|\vec{r}_e - \vec{r}_n|} \quad (1)$$

Abb.1: Wechselwirkung zw. Kern- und Umgebungsladungsdichte

Legen wir ein kartesisches (x_1, x_2, x_3) - Achsensystem in den Ladungsschwerpunkt des Kerns und entwickeln das Potential V , das von der umgebenden Ladungsverteilung ρ_e herrührt, am Ort des Ladungsschwerpunktes in eine Taylorreihe, so folgt:

$$w_{el} = \int \rho_n \cdot \left[V(0) + \sum_i x_i \frac{\partial V}{\partial x_i} \Big|_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} x_i x_j \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \Big|_0 + \dots \right] d\tau_n. \quad (2)$$

Die Integration des ersten Terms ergibt $Z \cdot e \cdot V(0)$, das ist die Coulomb-Energie der Kernladung $Z \cdot e$ im Potential V . Sie ist unabhängig von Größe und Gestalt des Kerns. Das zweite Integral in Gl. (2) verschwindet wegen des Fehlens eines elektrischen Kerndipolmomentes. Den dritten Term können wir schreiben als:

$$w_2 = w_1 + w_Q \text{ mit}$$

$$w_1 = \frac{1}{6} \int \rho_n \cdot r^2 \sum_i v_{ii} d\tau_n = \frac{A V}{6} \int \rho_n \cdot r^2 d\tau_n \quad (3a)$$

und

$$w_Q = \frac{1}{6} \int \rho_n \left[\sum_i (3x_i^2 - r^2) v_{ii} + \sum_{i \neq j} 3x_i x_j v_{ij} \right] d\tau_n; \quad (3b)$$

$$v_{ij} = v_{ji} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \rho_e \frac{3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}}{r^5} d\tau_e. \quad (3c)$$

δ_1 - die sogenannte "Isomerieverschiebung" (sie spielt beim Mössbauereffekt eine große Rolle) - ist unabhängig von der Orientierung des Kerns. Die uns interessierende elektrische Quadrupolwechselwirkungsenergie w_Q (Ausdrücke in Gl. (2) mit höheren Ableitungen von V nach den Ortskoordinaten wollen wir vernachlässigen) läßt sich ausdrücken als das Produkt zweier Tensoren

$$w_Q = \frac{1}{6} (Q_{ij}) \cdot (V_{ij}) = \frac{1}{6} \sum_{i,j} Q_{ij} V_{ij}, \quad (4)$$

wobei (Q_{ij}) der Tensor des klassischen Kernquadrupolmomentes ist mit den Komponenten

$$Q_{ij} = \int \rho_n (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) d\tau_n. \quad (5)$$

(V_{ij}) in Gl. (4) ist der elektrische Feldgradiententensor (EFG) mit den Komponenten $V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$. Die Spur von (V_{ij}) ist durch die Laplace-Gleichung gegeben:

$$\Delta V = \sum_i V_{ii} = \text{Sp}(V_{ij}) = \frac{\rho_e}{\epsilon_0} \quad (6)$$

Sie ist nur von Null verschieden, wenn sich die Ladungsdichten ρ_e und ρ_n überlappen. Lediglich s - Elektronen haben eine merkliche Kernaufenthaltswahrscheinlichkeit, für die $\Delta V \neq 0$ gilt. Die Kernladungsverteilung ρ_n ist rotationssymmetrisch bezüglich der magnetischen Quantisierungsachse. Damit ist (Q_{ij}) ein axial-symmetrischer Tensor mit verschwindender Spur. Sei z die Symmetrieachse von $(Q_{ij})^{+1}$, dann liegt (Q_{ij}) in Diagonalform vor und Gl. (4) lautet wegen $Q_{xx} = Q_{yy} = -\frac{1}{2} Q_{zz}$:

$$w_Q = \frac{1}{6} Q_{zz} \left(V_{zz} - \frac{1}{2} (V_{xx} + V_{yy}) \right). \quad (7)$$

+) siehe Anhang A: Eigenschaften von Tensoren in Kristallen

Gl. (7) können wir entnehmen, daß ein kugelsymmetrischer EFG, der ja - unabhängig vom Achsensystem - aus nur drei gleichen Diagonalgliedern besteht⁺⁾ , keinen Beitrag zu W_Q liefert. s-Elektronen liefern also wegen ihrer kugelsymmetrischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit auch am Kernort keinen Beitrag zu W_Q , so daß wir $\Delta V = \text{Sp}(V_{ij}) = 0$ setzen können.

Bei der quantenmechanischen Behandlung der elektrischen Quadrupolwechselwirkung (QWW) müssen wir Gl. (4) durch eine Operatorgleichung ersetzen:

$$\hat{H}_Q = \frac{1}{6}(\hat{Q}_{ij})(\hat{V}_{ij}) . \quad (8)$$

Im Festkörper braucht der Operator $(\hat{V}_{ij})$ nicht nach Drehimpulsen klassifiziert zu werden, da die Hauptachsenrichtungen von $(\hat{V}_{ij})$ durch die Symmetrie des Kristallsystems⁺⁾ und nicht durch das elektronische Hüllensystem festgelegt sind. $(\hat{V}_{ij}) = (V_{ij})$ ist also ein linearer Tensoroperator, dessen Hauptachsensystem üblicherweise so festgelegt wird, daß

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}| . \quad (9)$$

Wegen $\Delta V = \text{Sp}(V_{ij}) = 0$ ist (V_{ij}) in seinem Hauptachsensystem durch zwei Bestimmungsgrößen vollständig bestimmt. Man wählt häufig V_{zz} und den sogenannten Asymmetrieparameter η , der die Abweichung des EFG von der axialen Symmetrie angibt. Er ist definiert als

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (10)$$

und hat mit obiger Achsenfestlegung (9) einen Wertebereich von 0 bis 1:

$$0 \leq \eta \leq 1 . \quad (11)$$

Im Fall $\eta = 0$ gilt $V_{xx} = V_{yy}$. Der EFG besitzt axiale Symmetrie. Allgemein gilt:

$$\begin{aligned} V_{xx} &= -\frac{1+\eta}{2}V_{zz} \\ V_{yy} &= -\frac{1-\eta}{2}V_{zz} . \end{aligned} \quad (12)$$

⁺⁾ vgl.: Anhang A

($\hat{Q}_{ij}$) in Gl. (8) müssen wir nach dem Kernspinsystem klassifizieren, indem wir den spurlosen Tensor (Q_{ij}) nach dem fundamentalen quantenmechanischen Theorem durch einen Tensoroperator ersetzen, der zu (Q_{ij}) proportional ist:

$$\underset{\text{klassisch}}{Q_{ij}} \longrightarrow \underset{\text{quantenmechanisch}}{\hat{Q}_{ij}} \propto \sum_k \left(\hat{I}_j \hat{I}_k + \hat{I}_k \hat{I}_j \right) - \hat{I}^2 \delta_{jk} \quad (13a)$$

bzw.

$$\langle I \ m \mid \hat{Q}_{ij} \mid I \ m \rangle = c \left\langle I \ m \mid \sum_k \left(\hat{I}_j \hat{I}_k + \hat{I}_k \hat{I}_j \right) - \hat{I}^2 \delta_{ij} \mid I \ m \right\rangle \quad (13b)$$

$\pm$ = Kernspin; m = Komponente des Kernspins in Richtung der Quantisierungsachse

Mit der üblichen Definition des Kernquadrupolmomentes Q ($e \cdot Q$ ist der Erwartungswert von $\hat{Q}_{zz}$ im Zustand $m=I$) und mit den Operatoren $\hat{I}_{\pm} = \hat{I}_x \pm i \hat{I}_y$ wird Gl. (8) - bezogen auf das Hauptachsensystem des EFG - mit den Gleichungen (10) und (13b) zu:^{1,2}

$$\hat{H}_Q = \frac{e \cdot Q \cdot V_{zz}}{4 \cdot I(2I-1)} \left\{ 3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{1}{2} \eta (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right\} \quad (14)$$

Die Matrixelemente der Wechselwirkungsmatrix (H_Q) erhält man aus den Matrixelementen²

$$\begin{aligned} \langle m \mid \hat{I}_z \mid m' \rangle &= m \delta_{mm'} \\ \langle m \mid \hat{I}^2 \mid m' \rangle &= I(I+1) \delta_{mm'} \\ \langle m \mid \hat{I}_{\pm}^2 \mid m' \rangle &= \left[(I \pm m)(I \pm m-1)(I \mp m+1)(I \mp m+2) \right]^{\frac{1}{2}} \delta_{m, m' \pm 2} \end{aligned} \quad (15)$$

Mit der Abkürzung

$$\hbar \omega_Q = \frac{eQ \cdot V_{zz}}{4I(2I-1)} \quad (16)$$

lautet die Wechselwirkungsmatrix (H_Q) für den angeregten 197-keV-Zustand von ^{19}F mit den Kernspin $I=5/2$:

$$(H_Q) = \hbar \omega_Q = \begin{pmatrix} 10 & 0 & \eta\sqrt{10} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & 3\eta\sqrt{2} & 0 & 0 \\ \eta\sqrt{10} & 0 & -8 & 0 & 3\eta\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 3\eta\sqrt{2} & 0 & -8 & 0 & \eta\sqrt{10} \\ 0 & 0 & 3\eta\sqrt{2} & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \eta\sqrt{10} & 0 & 10 \end{pmatrix} \quad (17)$$

(H_Q) können wir durch eine unitäre Transformation auf Diagonalform bringen. Die Diagonalglieder der diagonalisierten Matrix sind die gesuchten Energieeigenwerte E_n , die von η abhängen (Abb.2):

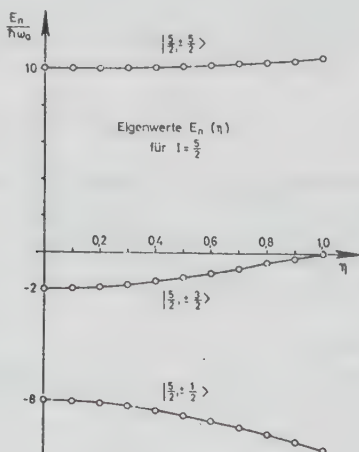


Abb.2 (aus³): Abhängigkeit der Eigenwerte E der Kernquadrupolwechselwirkungsmatrix (H_Q) vom Asymmetrieparameter η für $I = 5/2$. Die angeschriebenen Zustandssymbole geben die Eigenfunktionen für den asymptotischen Grenzfall an.

Ganzzahlige Verhältnisse zwischen den Übergangsfrequenzen ω_1 ($\omega_1 = \frac{1}{\hbar} \cdot E \left| \frac{5}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle$, $\omega_2 = \frac{1}{\hbar} \cdot E \left| \frac{5}{2}, \pm \frac{3}{2} \right\rangle$, $\omega_3 = \frac{1}{\hbar} \cdot E \left| \frac{5}{2}, \pm \frac{5}{2} \right\rangle$) treten für die Grenzfälle $\eta = 0$ und $\eta = 1$ auf:

$$\omega_1 : \omega_2 : \omega_3 = \begin{cases} 1 : 2 : 3 & \text{für } \eta = 0 \\ 1 : 1 : 2 & \text{für } \eta = 1 \end{cases} \quad (18)$$

b) Elektrische Kernquadrupolwechselwirkung als Störung einer anisotropen Winkelverteilung

Zur Bestimmung der elektrischen Quadrupolwechselwirkung zwischen dem Kernquadrupolmoment Q des angeregten ^{19}F -Kerns im $5/2^+$ -Zustand und einem EFG am Kernort im Festkörper bedienen wir uns der bekannten Methode der gestörten Winkelverteilung. Mit dieser Methode ist es möglich, aus der Störung durch die Wechselwirkung einer in bezug auf eine feste Raumachse vorhandenen anisotropen Winkelverteilung die Übergangsfrequenzen ω_i der Energieeigenwerte (siehe Abb.2) zu ermitteln. Die Bezugsrichtung der anisotropen Winkelverteilung wird in unserem Fall durch die Richtung eines gepulsten Protonenstrahls festgelegt, der nach Beschuss eines polykristallinen ^{19}F -Targets die Kernreaktion $^{19}\text{F}(p, p'\gamma)^{19}\text{F}$ auslöst, wobei die ^{19}F -Kerne in den 197-keV-Zustand angeregt werden. Der ^{19}F -Kern ist aus folgenden Gründen für Messungen dieser Art besonders gut geeignet:

- 1) Im Ausdruck für die ungestörte Winkelverteilung kommt nach Christy⁴, Barnes⁵ und Richter³ nur ein $P_2(\cos \theta)$ -Term vor, so daß wir für die ungestörte Winkelverteilung den einfachen Ausdruck

$$W(\theta) = 1 + a_2 P_2(\cos \theta) \quad (19)$$

erhalten. θ ist der Winkel zwischen Bezugs- und Beobachtungsrichtung, a_2 ist der Anisotropiekoeffizient.

- 2) Die Anisotropie der Zerfalls- γ -Strahlung in bezug auf die Protonenstrahlrichtung beträgt 15-20%.
- 3) Die mittlere Lebensdauer des angeregten $5/2^+$ -Zustands von ^{19}F ist relativ lang und beträgt 125 ns.⁶
- 4) Die Reaktion $^{19}\text{F}(p, p'\gamma)^{19}\text{F}$ hat einen hohen Wirkungsquerschnitt.⁷

wegen der endlichen Lebensdauer des $5/2^+$ -Zustands vom ^{19}F -Kern ist die Wahrscheinlichkeit, ein γ -Quant der Strahlung, deren Winkelverteilung durch Gl.(19) gegeben ist, unter dem Winkel θ nach der Zeit t nach Bildung des angeregten Zustands zu beobachten, gegeben durch:

$$F'(\theta, t) = N(\theta) e^{-\frac{t}{\tau}} (1 + a_2 P_2(\cos \theta)) \quad (20)$$

$N(\theta)$ ist ein Normierungsfaktor. Die Störung dieser Winkelverteilungsfunktion (20), die von der uns interessierenden Wechselwirkung des Kernquadrupolmomentes mit einem EFG herrühren soll, wird durch den sogenannten "Störfaktor" beschrieben, mit dem wir für ein polykristallines Target die "zeitabhängig gestörte Winkelverteilungsfunktion" $F(\theta, t)$ der 197-keV- γ -Strahlung in der Form

$$F(\theta, t) = N(\theta) e^{-\frac{t}{T_2}} (1 + a_2 g_{22}(t) P_2(\cos \theta)) \quad (21)$$

erhalten. Um eine Vorstellung zu gewinnen, wie dieser "kollektive" Störfaktor $g_{22}(t)$ für eine polykristalline Substanz Aussagen über das Produkt aus Kernquadrupolmoment Q und den EFG am Orte des angeregten ^{19}F -Kerns in einem einzelnen Mikrokristall ermöglicht, betrachten wir zunächst einen Einkristall. Dessen Störfaktor, der die durch die Kernquadrupolwechselwirkung hervorgerufene zeitliche Änderung der Zustandsvektoren $|m_a\rangle$ bzw. $|m_b\rangle$ des angeregten $5/2^+$ -Zustands beschreibt, ist gegeben durch:

$$g_{kk'}^{mm'}(t) = \sum_{\substack{m_a m_b \\ n n'}} (-1)^{2I+m_a+m_b} [(2k+1)(2k'+1)]^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_{n'})t} \\ \cdot u_{nm_b}^* u_{nm_a} u_{n'm_b} u_{n'm_a}^* \begin{pmatrix} I & I & k \\ m_a' - m_a & \mu & \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} I & I & k \\ m_b' - m_b & \mu' & \end{pmatrix} \quad (22)$$

Die $u_{\lambda\mu}$ sind die Komponenten der unitären Matrix U , die die Wechselwirkungsmatrix (H_Q) diagonalisiert. Die Information über $Q \cdot (V_{ij})$ am Orte des Fluors ist in den Energiedifferenzen $E_n - E_{n'}$ (vgl. Abb. 2) und in den η -abhängigen $u_{\lambda\mu}$ -Komponenten der Matrix U enthalten. Gl. (22) beschreibt den Störfaktor eines Einkristalls im Hauptachsensystem des EFG am Ort des Meßkerns. Der Störfaktor für ein polykristallines Target $g_{kk}(t)$ stellt dann die Mittelung der Einkristallstörfaktoren $g_{kk}^{mm'}(t)$ über die Euler'schen Winkel α, β, γ dar, die die Richtungen der Hauptachsen der EFGs in den Mikrokristallen bezüglich des durch die Strahlachse gegebenen raumfesten Achsensystems beschreiben:

$$g_{kk}(t) = \overline{g_{kk}^{\mu\mu} \alpha \beta \gamma} = \sum_{\substack{m_a, m_b, \mu \\ n, n'}} (-1)^{2I+m} \begin{pmatrix} I & I & k \\ m_a & -m_b & \mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k \\ m_L & -m_b & \mu \end{pmatrix} \cdot u_{nm_b}^* \cdot u_{nm_a} \cdot u_{nm_b} \cdot u_{nm_a}^* e^{-\frac{i}{\hbar} (E_n - E_{n'}) \cdot t} \quad (23)$$

Setzen wir $k=2$, so erhalten wir den in Gl. (21) eingeführten Störfaktor $g_{22}(t)$. Wir sehen also: Trotz der statistischen Orientierung der Mikrokristalle und der elektrischen Kristallfeldgradienten am Orte des Fluors enthält der Störfaktor $g_{22}(t)$ für polykristalline Fluoride Informationen über den elektrischen Kristallfeldgradienten (charakterisiert durch V_{zz} und η) in den einzelnen Mikrokristallen. Dabei wurde vorausgesetzt:

- 1) Es liegt statische Wechselwirkung vor, d.h. $\partial \hat{H}_Q / \partial t = 0$.
- 2) Die ^{19}F -Ionen, deren Kerne die Information über den elektrischen Kristallfeldgradienten liefern, besetzen äquivalente Plätze im Kristallgitter.

Gl. (23) läßt sich für den angeregten $5/2^+$ -Zustand von ^{19}F ($k=2$) mit $\omega_0 = 0$ vereinfacht in der Form

$$g_{22}(t) = \sum_{i=0}^3 \alpha_i \cos \omega_i t \quad (24)$$

schreiben. Wir erwarten also ein amplitudenmoduliertes Zeitspektrum mit einer Modulationsschwingung, die sich aus drei Frequenzen mit unterschiedlichen Amplituden zusammensetzt. Die Modulationsamplitude hängt von der Beobachtungsrichtung ab (vgl. Gl. (21)) und verschwindet an der Stelle, an der $P_2(\cos \theta)$ eine Nullstelle hat, also bei $\theta = 54^\circ 54'$. Das Experiment (Richter³) bestätigt diese Erwartung. Die bisher (vgl. oben Pkt. 2)) gemachte Voraussetzung, daß jeder angeregte Fluorkern den gleichen Feldgradienten "sieht", ist wegen der hohen Rückstoßenergie der Kerne, die diese zum Verlassen ihres Gitterplatzes zwingt, wegen Gitterfehlstellen und Verunreinigungen des Gitters in Frage gestellt. Matthias et al.⁸ haben daher vorgeschlagen, anstelle einer scharfen Quadrupolwechselwirkungsfrequenz ω_i eine Frequenzverteilung der Form

$$P_i(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_i} \cdot e^{-\frac{(\omega - \omega_i)^2}{2\sigma_i^2}} d\omega \quad (25)$$

einzuführen, wobei ω_i das Zentrum dieser Gaußverteilung und σ_i

die Abweichung davon bedeutet. Definieren wir den Parameter δ , die sogenannte "Dämpfung", als die relative Abweichung σ_i/ω_i (vgl. Richter³), so erhalten wir für den frequenzgemittelten Störfaktor $\overline{g_{22}}(t)$ an Stelle von Gl.(24)

$$\overline{g_{22}}(t) = \sum_{i=0}^3 \alpha_i e^{-\frac{1}{2}(\delta\omega_i t)^2} \cos \omega_i t \quad (26)$$

Gl.(21) hat dann mit $\overline{g_{22}}(t)$ die Form:

$$F(\Theta, t) = N(\Theta) e^{-\frac{t}{T}} (1 + a_2 \overline{g_{22}}(t) P_2(\cos \Theta)) \quad (27)$$

Der Dämpfungsparameter δ wurde so definiert, daß er für die drei Wechselwirkungsfrequenzen ω_1, ω_2 und ω_3 gleich ist. Dies bedeutet, daß nur unscharfe V_{zz} -Werte, für den Asymmetrieparameter jedoch keine Abweichung angenommen werden. Aus Gründen des dadurch vereinfachten Auswerteverfahrens haben wir dies beibehalten.

2. Durchführung der Experimente

a) Meßanordnung

Die Messungen der gestörten Winkelverteilung der γ -Strahlung aus dem 197-keV-Niveau mit dem Kernspin $I = 5/2$ des Kerns ^{19}F wurden mit dem KN 4000 von de Graaff-Generator des Physikalischen Institutes Marburg durchgeführt, mit dem ein gepulster Protonenstrahl mit einer Pulsdauer von etwa 1 ns erzeugt werden kann.⁸¹ Die Intervalldauer zwischen zwei aufeinanderfolgenden Protonenpulsen, die am polykristallinen Fluor-Target die Reaktion $^{19}\text{F}(p, p'\gamma)^{19}\text{F}$ auslösen, beträgt 1 μs und entspricht der Beobachtungszeit der γ -Strahlung, die von den in das 197-keV-Niveau angeregten ^{19}F -Kernen ausgesandt wird. Wir sind also in der Lage, über etwa 10 Halbwertsbreiten des angeregten 197-keV-Niveaus ($T_{1/2} = 87 \text{ ns}$) dessen γ -Strahlung zu beobachten.

Abb. 3 zeigt das Blockschaltbild der verwendeten Meßelektronik, wie sie von früheren Messungen (vgl. Richter/Wiegandt³) übernommen wurde. Sie entspricht der üblichen "fast-slow"-Koinzidenztechnik. Die durch den gepulsten Protonenstrahl am Influenzzylinder IZ_2 und mit Hilfe des Tunneliodendiskriminators

Energieverstärkung so lange ändert, bis die Fotolinie wieder in ursprünglicher Weise durch das digitale Fenster begrenzt wird. Damit wird aber auch die Lage der zur 197-keV- γ -Strahlung gehörenden Fotolinie stabil gehalten und eine für unsere Zwecke genügend scharfe Energieselektion sichergestellt. Die Ereignisse der isotropen 110-keV- γ -Strahlung wurden im Zähler Z registriert. Dadurch konnte eine angenäherte Normierung der unter 0° und 90° in bezug zur Protonenstrahlrichtung gemessenen Zeitspektren erreicht werden.

Die Zeiteichung wurde an der für die Apparatur prompten ($T_{1/2} = 0,6$ ns) und isotropen 110-keV- γ -Strahlung mit Hilfe der schon erwähnten geeichten Verzögerungsleitung D in Schritten von 40 ns bzw. 50 ns vorgenommen.

Die Targetpräparation erfolgte in einer mit Argon gefüllten Schutzkammer.¹⁰

b) Auswertung der Zeitspektren

Nach Gl.(27) erhalten wir einen Ausdruck für den frequenzgemittelten Störfaktor $\overline{g_{22}}(t)$, wenn wir die Zeitspektren $F(\theta, t)$ für $\theta = 0^\circ$ und $\theta = 90^\circ$ in bezug zur Protonenstrahlrichtung messen. Wegen $P_2(\cos 0^\circ) = 1$ und $P_2(\cos 90^\circ) = -1/2$ folgt dann bei entsprechender Normierung $N(0^\circ) = N(90^\circ)$:

$$a_2 \overline{g_{22}}(t) = \frac{F(0^\circ, t) - F(90^\circ, t)}{\frac{1}{2} F(0^\circ, t) + F(90^\circ, t)} \quad (28)$$

Im allgemeinen ist es nötig, bei der Auswertung das endliche Auflösungsvermögen der Meßanordnung durch Faltung des gemessenen Zeitspektrums mit der Apparatefunktion $P(t-t')$, die die Apparatur beschreibt, zu berücksichtigen. $P(t-t')$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Quant, das zur Zeit t emittiert wurde, zur Zeit t' beobachtet wird. Diese Funktion entspricht einer gemessenen prompten Kurve, also einem Zeitspektrum von einem Niveau, dessen Lebensdauer klein gegen die Zeitauflösung der Apparatur ist. Da die mittlere Lebensdauer des 197-keV-Niveaus von ^{19}F groß gegen die zeitliche Auflösung der Apparatur ist (125 ns $\gg$ 2ns), kann diese Faltung vernachlässigt werden. Nach Abzug eines zeitlich konstanten Untergrundes zufälliger Koinzidenzen können die gemessenen Zeitspektren durch die unter Punkt a) beschriebene Meßanordnung am Bildschirm eines Vielkanalanalysators

angenähert durch

$$F(\Theta, t) = N(\Theta) e^{-\frac{x_0 - x}{\tau}} (1 + a_2 \overline{g}_{22}(x_0 - x) P_2(\cos \Theta)) + p_0 P(x_0 - x) \quad (29)$$

dargestellt werden, wenn x die Kanalnummer des Vielkanalanalysators, x_0 der Zeitnullpunkt, der mit dem Schwerpunkt der prompten Kurve $P(x_0 - x)$ zusammenfällt, und p_0 der prompte Ereignisanteil für den Winkel Θ bedeuten. Durch die Zeiteichung kann die Differenz der Kanalnummern in ein Zeitintervall umgerechnet werden. Die "Umkehr" der Zeitskala $t \rightarrow (x_0 - x)$, die bei der Auswertung beibehalten wurde, ist durch die Meßanordnung bedingt. Bildet man den Ausdruck

$$R(x) = \frac{F(0^\circ, t) - F(90^\circ, t)}{2 F(0^\circ, t) + F(90^\circ, t)}, \quad (30)$$

so muß $R(x)$ durch die theoretische $a_2 \overline{g}_{22}(t)$ -Funktion durch entsprechende Wahl der Parameter a_2, ω_Q, η und δ dargestellt werden können (vgl. Gl.(26), (28) und (30)), sofern für die betrachtete polykristalline Fluor-Verbindung statische elektrische Wechselwirkung vorlag und die ^{19}F -Kerne in den einzelnen Mikrokristallen äquivalente Gitterplätze einnahmen.

Die Berechnung der theoretischen $a_2 \overline{g}_{22}(t)$ -Funktionen erfolgte mit Hilfe eines modifizierten Rechenprogramms von Matthias et al.⁹ In Schritten von $\Delta \eta = 0,01$ für $0 \leq \eta \leq 1$ wurden die η -abhängigen Kosinuskoeffizienten α_i und Energieeigenwerte E_i der Wechselwirkungsmatrix (H_Q) (vgl. Gl.(26) und Abb.2) mit der CAE 90-40 Rechenanlage des Physikalischen Instituts Marburg ausgerechnet und gespeichert. Die Funktion $R(x)$ wurde nach Gl.(30) aus den gemessenen Zeitspektren für alle Punkte $2 \leq x \leq x_0$ berechnet und auf dem Sichtgerät der Rechenanlage eingefroren. Wegen der zu kleinen Speicherkapazität der Rechenanlage konnte keine Ausgleichsrechnung zwischen den aus Messungen resultierenden $R(x)$ -Funktionen und den theoretischen $a_2 \overline{g}_{22}(t)$ -Funktionen durchgeführt werden. Daher wurde versucht, einen Parametersatz $(a_2, \omega_Q, \eta, \delta)$ durch visuellen Vergleich der beiden auf dem Sichtgerät dargestellten $R(x)$ - bzw. $a_2 \overline{g}_{22}(t)$ -Funktionen so zu finden, daß optimale Übereinstimmung erzielt werden konnte und die Summe der quadratischen Abweichungen der Meßpunkte von der

theoretischen $a_2\overline{g}_{22}(t)$ -Kurve ein Minimum war.

Die Abbildungen 4a, 4b und 4c zeigen typische $R(x)$ -Meßkurven (nach Gl.(29) und (30)) von TiF_3 , VF_3 und CrF_3 , die durch $a_2\overline{g}_{22}(t)$ -Funktionen der Gl.(26) angepaßt wurden.

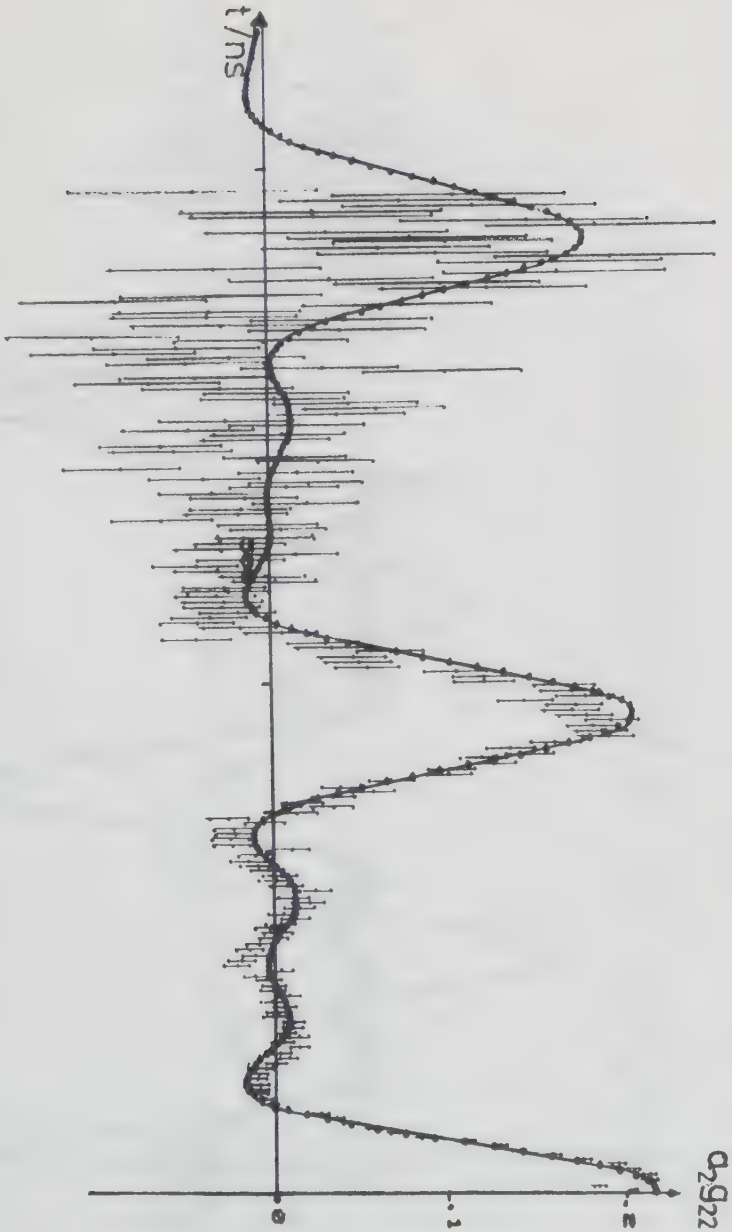


Abb. 4a: $a_2 \overline{g_{22}}(t)$ für TIF₅. $\omega_Q = 2,787$ MHz $|V_{ZZ}| = 0,611 \cdot 10^{18}$ V/cm²
 $\eta = 0,10$ $a_2 = 0,21$ $\delta = 3$ %

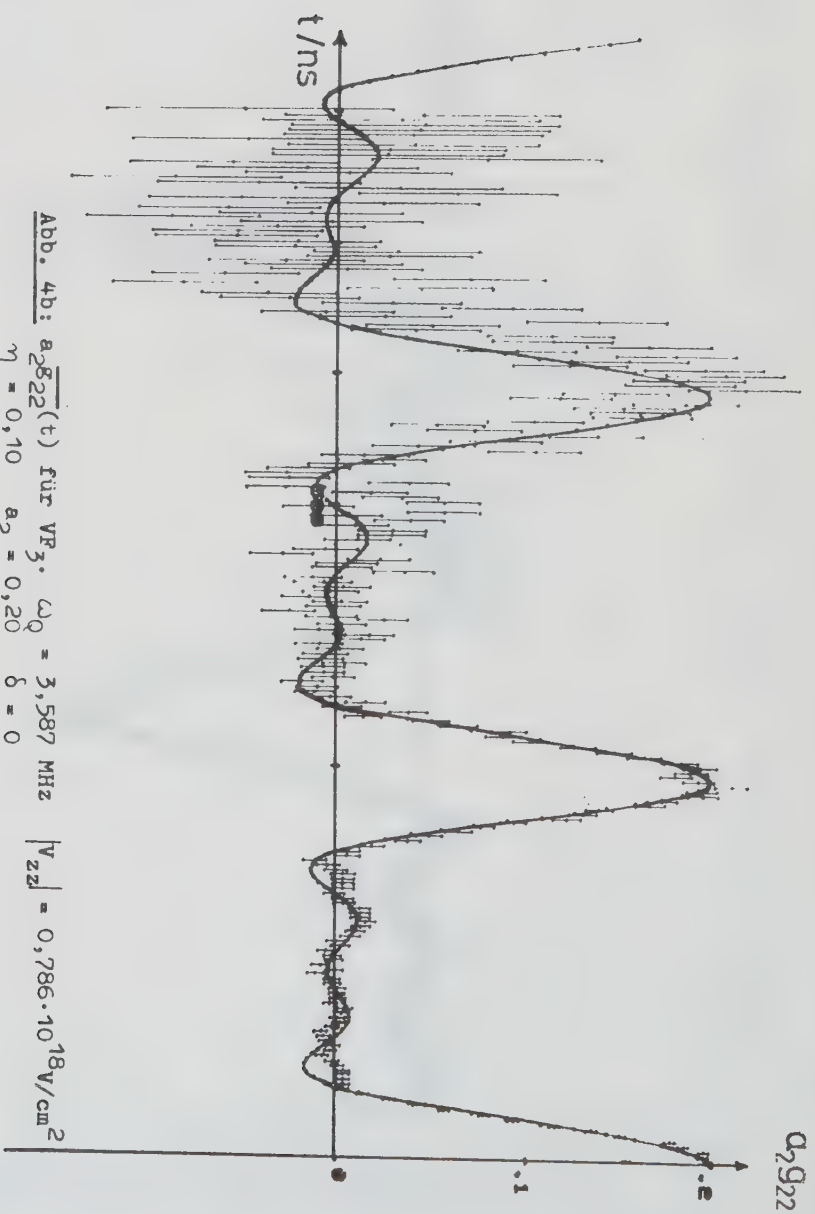
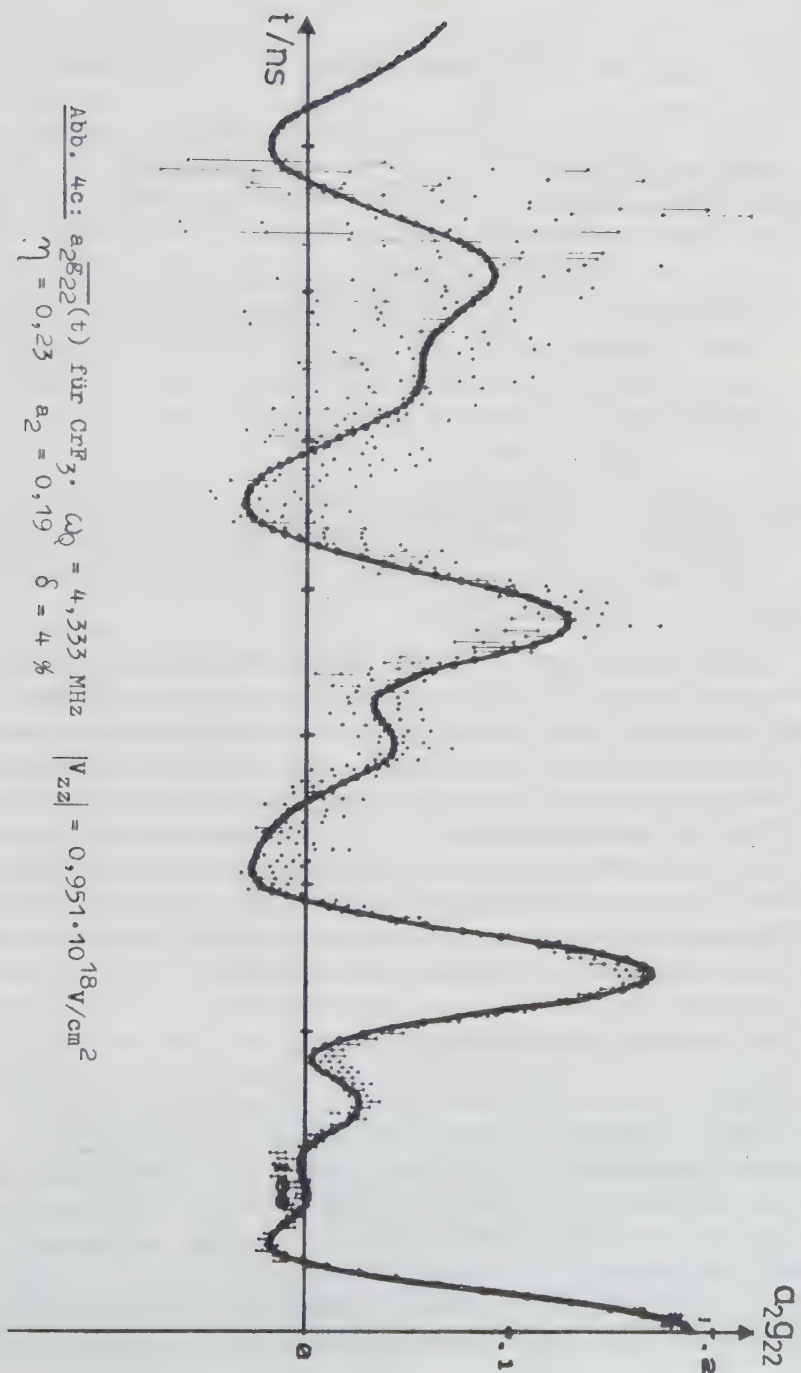


Abb. 4b: $g_{222}(t)$ für VP₃. $\omega_0 = 3,587$ MHz $|V_{zz}| = 0,786 \cdot 10^{18}$ V/cm²
 $\eta = 0,10$ $a_2 = 0,20$ $\delta = 0$



II. Kapitel

Ursachen für einen elektrischen Feldgradienten am Kernort

Das im vorigen Kapitel beschriebene Experiment der gestörten Winkelverteilung von $^{19}\text{F}^*$ im polykristallinen Target mit Hilfe der Reaktion $^{19}\text{F}(p, p'\gamma)^{19}\text{F}$ ermöglicht die Bestimmung von (vgl. Gl. (22) und (23) im I. Kapitel):

a) $|Q \cdot v_{zz}^N|$; Q ist das Kernquadrupolmoment von $^{19}\text{F}^*$ im $5/2^+$ -Zustand, v_{zz}^N ist die betragsmäßig größte Hauptachsenkomponente des EFG (v_{ij}^N) am Kernort des Fluors. Die Kenntnis einer der beiden Größen Q und v_{zz}^N ermöglicht somit die Bestimmung der anderen Größe.

$$\text{b) } \eta^N = (v_{xx}^N - v_{yy}^N) / v_{zz}^N.$$

Die Bestimmung der Hauptachsenrichtungen des EFG bezogen auf die Kristallachsenrichtungen ist aus der Messung mit polykristallinem Target wegen der statistischen Orientierung der einzelnen Mikrokristalle nicht möglich.

Die den EFG am Kernort in seinem Hauptachsensystem bestimmenden Größen v_{zz}^N und η^N sind von Kerneigenschaften unabhängige Umgebungsgrößen, die von der den Meßkern umgebenden Ladungsverteilung gemäß Gl.(I,3c) herrühren. Wegen des Fehlens exakter Wellenfunktionen der Elektronen in Molekülen und Kristallen sind wir zur Bestimmung von (v_{ij}^N) auf Näherungsmethoden angewiesen, die den Einfluß auf den EFG von Bindungen des den Meßkern enthaltenden Atoms mit den Nachbar- und Umgebungsatomen abschätzen. Wir wollen zwei Bindungsgrenzfälle betrachten: das ionische und das kovalente Bindungsmodell.

1. EFG und das ionische Bindungsmodell

Nach dem ionischen Bindungsmodell werden in einem Kristall die Kristallbausteine allein durch elektrostatische Wechselwirkungen zusammengehalten, indem durch Elektronenaufnahme oder -abgabe geladene Ionen mit abgeschlossenen Elektronenschalen entstehen. In erster Näherung werden die Ionen als geladene Kugeln betrachtet, die sich nicht überlappen. Da sich aber jedes Ion im Kräftefeld seiner Nachbarionen befindet, können wir erwarten, daß die elektronischen Ladungsverteilungen der

Ionen von der Kugelsymmetrie abweichen. Befindet sich ein Ion in einem inhomogenen elektrischen Feld, das durch die umgebenden Ionen erzeugt wird - es existiert dann am Kernort ein externer EFG (V_{ij}^{ext}) - , wird in den meisten Fällen die Elektronenhülle derart polarisiert, daß der Einfluß der polarisierten Elektronenorbitale auf den EFG am Kernort wegen

$$V_{ij} \propto \int V_e \frac{3x_i x_j - \delta_{ij} r^2}{r^5} d\tau_e \quad (\text{vgl. Gl. (I,3c)})$$

den Effekt von (V_{ij}^{ext}) verstärkt. Man nennt diesen Effekt den Sternheimer- oder Antiabschirmeffekt (antishielding-effect). Sternheimer hat gezeigt, daß der EFG am Kernort, der durch die Polarisation der Hülle durch (V_{ij}^{ext}) erzeugt wird, proportional zu (V_{ij}^{ext}) ist: 11,12,13,14

$$(V_{ij}^N) = (V_{ij}^{\text{ext}}) + (V_{ij}^{\text{pol}}) = (V_{ij}^{\text{ext}})(1 - \chi_\infty). \quad (1)$$

Einzige Voraussetzung für diese Proportionalität ist die Gültigkeit der Störungstheorie erster Ordnung, d.h. der Energieeigenwert des Störoperators, der die Störung des elektronischen Systems durch einen externen EFG beschreibt, muß klein sein gegen den Energieeigenwert des Systems in seinem Grundzustand. Sternheimer und andere⁴⁶ haben χ_∞ für eine Reihe von Ionen mit abgeschlossenen Elektronenschalen berechnet durch Lösung der Schrödinger Gleichung für die Störung erster Ordnung unter Verwendung von Hartree- bzw. Hartree - Fock - Wellenfunktionen. Allen Berechnungen, auch wenn ihre Ergebnisse teilweise stark differieren, ist gemeinsam, daß der Hauptanteil zu χ_∞ von der Polarisation der äußersten p-Schale herrührt. Für ¹⁹F liegen sechs Berechnungen von χ_∞ vor^{15,17,18,46}, deren Ergebnisse sich kaum voneinander unterscheiden und zwischen $\chi_\infty = -22,0$ und $\chi_\infty = -23,22$ liegen. Feilock und Johnson¹⁶ errechneten für den Sternheimerfaktor von ¹⁹F unter Einbeziehung von relativistischen Effekten einen etwa doppelt so hohen Wert von χ_∞ (¹⁹F) = -42,19. Wenn auch die so erhaltenen Sternheimerfaktoren wegen des Fehlens exakter Wellenfunktionen problematisch sind, so kann man doch immerhin erwarten, daß der EFG, der durch die umgebenden Ionenladungen erzeugt wird, durch den Verstärkungsfaktor (1 - χ_∞) in vielen stark ionischen Kristallen eine große Rolle spielt.

Ist die Ursache der Störung des elektronischen Hüllensystems ein EFG, der z.B. durch ein die Hülle durchdringendes Elektron

erzeugt wird, so ist die mit der dadurch bewirkten Polarisierung verbundene Sternheimerkorrektur $(1 - \gamma(r))$ für den EFG am Kernort stark entfernungsabhängig und vielfach kleiner als 1.

Abb. 1 vermittelt einen Eindruck von der Abhängigkeit der

Sternheimerkorrekturen vom Abstand zum Kern.

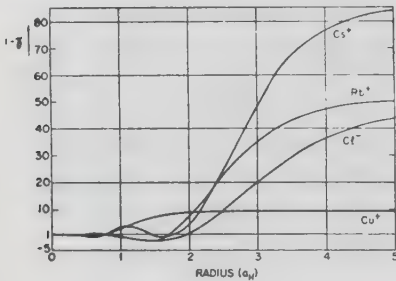


Abb. 1: (aus Sternheimer et al.¹⁴)
 $1 - \gamma(r)$ für Cl^- , Cu^+ , Rb^+ und Cs^+

Betrachtet man auf der Grundlage des reinen ionischen Bindungsmodells die umgebenden Ionen als Punktladungen, so kann man den daraus resultierenden EFG (V_{ij}^{calc}) berechnen, indem man die Beiträge der einzelnen Punktladungen über alle Gitterplätze im Kristall aufsummiert (vgl. Anhang B: Gittersummen). Bei Gültigkeit des reinen ionischen Bindungsmodells könnten wir in erster Näherung erwarten, daß gemäß Gl.(1)

$$V_{zz}^N / V_{zz}^{\text{calc}} = (1 - \gamma_\infty)$$

und

$$\gamma^N = \gamma^{\text{calc}} . \quad (2)$$

Am Kernort des Chlors in verschiedenen kristallinen Chloriden wurden aus NMR - Messungen V_{zz}^N - Werte ermittelt, für die Sternheimer - Faktoren von -9,9 bis -75 nötig waren, um Messung und Punktladungsmodell in Einklang zu bringen.¹⁹⁻²³

Bei unseren Messungen in polykristallinen Fluoriden reicht der Quotient $|V_{zz}^N| / |V_{zz}^{\text{calc}}|$ von 3,4 bis 7,5, wobei V_{zz}^{calc} ebenfalls nach dem Punktladungsmodell berechnet wurde und für das Kernquadrupolmoment des $5/2^+$ angeregten ^{19}F Kerns der Wert $Q(^{19}\text{F}^*) = -0,12$ b eingesetzt wurde (vgl. S.35 Punkt a) und S.30). Die großen Unterschiede der $V_{zz}^N / V_{zz}^{\text{calc}}$ - Quotienten für die gleichen Kerne mit verschiedener Kristallumgebung zeigen, daß das Punktladungsmodell auf der Grundlage des reinen ionischen Bindungsmodells den EFG am Kernort in einem Kristall nicht adäquat beschreiben kann.

Die geladenen Kristallbausteine in einem Kristall polarisieren außer der den Meßkern enthaltenden Hülle natürlich auch alle

anderen Ionenhüllen. In einem verfeinerten Ionenmodell müssen deshalb die induzierten Dipol-, Quadrupol-Momente usw. der elektronischen Ladungsverteilung aller Kristallbausteine berücksichtigt werden. Dieser Versuch wurde in zahlreichen Arbeiten unternommen.²⁴⁻³⁶ Dabei wurden näherungsweise die Dipolmomente $\vec{p}_n$ bzw. die Quadrupolmomente $(Q_{ij})_n$ der elektronischen Ladungsverteilungen der Nachbarionen n proportional zur elektrischen Feldstärke E_n bzw. zum EFG $(V_{ij})_n$ am Ort der n-ten Ladungsschwerpunkte gesetzt:

$$\vec{p}_n = \alpha_d \vec{E}_n ; (Q_{ij})_n = \alpha_q (V_{ij})_n . \quad (3)$$

α_d bzw. α_q soll die elektronische Dipol- bzw. Quadrupol-Polarisierbarkeit sein. Da sowohl $\vec{E}_n$ als auch $(V_{ij})_n$ in ihrer Größe abhängig von Lage und Art der umgebenden Ionen sind, erhält man mit Gl. (3) selbstkonsistente Gleichungssysteme, die durch Variation der Polarisierbarkeiten α_d und α_q im Prinzip gelöst werden können, wenn die Abstandsparameter des Kristalls bekannt sind.

In den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Fluoriden der ersten Übergangsmetallreihe haben die nächsten Nachbarn der Fluor-Ionen (=Metall-Ionen) kein Dipolmoment, da die von den Metall-Ionen besetzten Gitterplätze Inversionszentrum sind (vgl. III.Kap.). Dies ist unvereinbar mit einer physikalischen Vektoreigenschaft an diesen Gitterplätzen (vgl. "Neumann'sches Prinzip" in Anhang A S. 68). Die übernächsten Fluor-Nachbarn - also Fluor-Ionen - tragen wegen $(V_{ij}(\vec{p}_n)) \propto 1/r_n^5$ nur unwesentlich zu (V_{ij}^N) bei, wenn man nicht eine unrealistisch hohe dipolare Polarisierbarkeit α_d für ^{19}F annimmt.⁺) Ebenso kann man für die von uns untersuchten Fluoride der ersten Übergangsmetallreihe den Beitrag zum EFG (V_{ij}^N) am Kernort des Fluors, der durch das Quadrupolmoment der elektronischen Ladungsverteilung der benachbarten Metall-Ionen verursacht wird, vernachlässigen. Das reine ionische Bindungsmodell,

⁺) Der Einfluß des Dipolmomentes der Fluor-Ionen auf den EFG am Kernort der Metallionen ist dagegen wegen ihres geringeren Abstandes zum EFG-Aufpunkt nicht vernachlässigbar und kann sogar größer sein als der Punktladungsanteil (vgl. EFG-Rechnungen von Johnson und Ingall³⁷ für den Kernort des Eisens in FeF_2).

das von teilweise leicht polarisierten, sich nicht überlappenden Ionenladungen ausgeht, kann also elektrische Feldgradienten am Kernort in einem Kristall nur ungenügend beschreiben.

Selbst in stark ionischen Kristallen - wie den meisten Fluoriden - müssen offensichtlich kovalente Bindungen Ursache für einen zusätzlichen kovalenten EFG am Kernort sein. Wir betrachten deshalb als zweiten Bindungsgrenzfall das kovalente Bindungsmodell.

2. Kovalente Beiträge zum EFG

Nach dem kovalenten Bindungsmodell sind die Valenzelektronen eines Atoms teilweise über ein oder mehrere Nachbarkerne delokalisiert. Man verbindet mit dem Begriff Kovalenz gewöhnlich die Vorstellung eines Bindungstyps, wie er beim wasserstoffmolekül in seinem Grundzustand von Heitler und London³⁰ beschrieben wurde: Die H_2 - Bindung wird durch ein zu beiden Protonen gehörendes Elektronenpaar bewirkt. In Anlehnung an das Heitler-London-Modell geht die Theorie der Molekülzustände (molecular orbital = MO-Theorie)^{30,40} davon aus, daß sich die Valenzelektronen in Bahnen bewegen, die sich über das gesamte Molekül erstrecken. Sie beschreibt die molekularen Wellenfunktionen durch Linearkombinationen atomarer Wellenfunktionen (atomic orbital = Ao). Für zweiatomige Moleküle erhält man die beiden zueinander orthogonalen Linearkombinationen aus den beiden atomaren Wellenfunktionen Φ_1 und Φ_2 ³⁰:

$$\begin{aligned}\Psi_{\text{mol}}^b &= \frac{1}{\sqrt{N^b}} (\Phi_1 + \lambda^b \Phi_2) \\ \Psi_{\text{mol}}^a &= \frac{1}{\sqrt{N^a}} (\Phi_1 - \lambda^a \Phi_2) .\end{aligned}\quad (4)$$

Die Indices b und a bedeuten "bindend" bzw. "antibindend", womit ausgedrückt werden soll, daß im ersten Fall die Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den beiden Kernen wesentlich größer ist als für Elektronen im antibindenden Zustand Ψ^a . Die Normierungsfaktoren N^b ergeben sich aus der Normierungsforderung $\langle \Psi^b | \Psi^b \rangle = 1$ zu

$$\begin{aligned}N^b &= 1 + \lambda^{b2} + 2\lambda^b S \\ N^a &= 1 + \lambda^{a2} - 2\lambda^a S .\end{aligned}\quad (5)$$

$S = \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle$ ist das Überlappungsintegral, λ^b gibt den Anteil der beiden atomaren Wellenfunktionen in der gemeinsamen molekularen Wellenfunktion im bindenden bzw. antibindenden Zustand an.

Je nach der Orientierung der MO - Funktionen zur Molekülachse unterscheidet man σ -Zustände, deren Zustandsfunktionen Rotationssymmetrie bezüglich der Molekülachse besitzen, und π -Zustände, deren Zustandsfunktionen eine durch die Molekülachse verlaufende Knotenebene besitzen.^{3),4),52} Elektronen, die σ - bzw. π -Zustände besetzen, nennen wir σ - bzw. π -Elektronen.

Der Einfluss von σ - und π -Elektronen auf den EFG am Kernort beschreibt die Townes- und Hailey-Theorie.⁴¹⁻⁴³ Danach ist der EFG (V_{ij}^{kov}), der durch die kovalente Bindung mit einem Nachbaratom (also durch die Delokalisierung von σ - und π -Elektronen) verursacht wird, proportional zur atomaren EFG (V_{ij}^{at}) des isolierten Atoms:

$$(V_{ij}^{kov}) = f \cdot (V_{ij}^{at}) . \quad (6)$$

Ursache für den atomaren EFG sind in erster Linie Elektronen der ersten nicht abgeschlossenen p-Schale (Elektronen von abgeschlossenen Schalen tragen nichts zum EFG am Kernort bei).

Ein ^{19}F -Atom hat den Grundzustand $1s^2 2s^2 2p^5$. Wir legen ein (x, y, z) -Achsensystem so fest, daß je zwei Elektronen den p_x - und p_y -Zustand besetzen und sich nur ein Elektron im p_z -Zustand befindet. Der atomare EFG am Kernort eines Fluor-Atoms wird dann durch das $2p_z$ -Loch gebildet und ist bis auf das Vorzeichen genau so groß, wie ein durch ein einzelnes $2p$ -Elektron verursachter EFG. (V_{ij}^{at}) ist axialsymmetrisch bezüglich der z-Achse, d.h. $V_{zz}^{at} = -2V_{xx}^{at} = -2V_{yy}^{at}$. Ein axial-

Elektronen	Hauptachsenkomponenten in Richtung		
	x	y	z
$2p_x^2$	$2q^e$	$-q^e$	$-q^e$
$2p_y^2$	$-q^e$	$2q^e$	$-q^e$
$2p_z$	$-\frac{1}{2}q^e$	$-\frac{1}{2}q^e$	$q^e = q_{pz}$
$2p^5$	$\frac{1}{2}q^e$	$\frac{1}{2}q^e$	$-q^e = q^{at}$

Tab.1: Beitrag der $2p$ -Elektronen zum atomaren EFG am Kernort des Fluors. q^e ist die betragsmäßig größte Hauptachsenkomponente des EFG, der von einem Elektron herrührt.

symmetrischer EFG ist in seinem Hauptachsensystem durch die betragsmäßig größte Hauptachsenkomponente vollständig bestimmt. Im folgenden verwenden wir für diese Bestimmungsgröße den Buchstaben q . q ist also die Hauptachsenkomponente eines axialsymmetrischen EFG in Richtung der Symmetrieachse. Diese Bezeichnungsweise ist auch in Tab.1 enthalten, die die Beiträge der einzelnen p-Elektronen zum atomaren EFG am Kernort des Fluors aufschlüsselt.

Betrachten wir zunächst nur σ -Bindungen. Wegen der axialsymmetrischen Zustandsfunktionen von σ -Elektronen können von den Valenzelektronen des Fluors nur p_z -Elektronen σ -Bindungen eingehen. Der Faktor f der Gl.(6) - der sogenannte "Kovalenzfaktor" - beschreibt dann die Anzahl der nicht abgesättigten p -($=p_z$ -)Elektronen und ist damit ein Maß für die Abweichung vom vollständig ionischen System.

Die Zustandsfunktion für den bindenden MO- σ -Zustand⁺⁾ lautet (vgl. Gl.(4)):

$$\psi_{\text{mol}} = \frac{1}{\sqrt{N_\sigma}} (\Phi_{p_z} + \lambda_\sigma \Phi_2) , \quad (7)$$

wobei sich Φ_2 auf ein Valenzelektron des Nachbaratoms bezieht, das mit dem $^{19}\text{F}-2p_z$ -Elektron eine σ -Bindung eingeht. Mit λ_σ wird die Ionizität i definiert als:^{45,48}

$$i_\sigma = \frac{1 - \lambda_\sigma^2}{1 + \lambda_\sigma^2} \quad (8)$$

Wenn wir sp - und dp -Hybridisierung vernachlässigen, was für ^{19}F aus energetischen Gründen gerechtfertigt ist,⁴⁷ ergibt sich der MO-Erwartungswert für den bezüglich der Molekülachse axialsymmetrischen EFG, repräsentiert durch q_{MO} , zu:

$$q_{\text{MO}} = 2 \langle \psi_{\text{mol}} | \hat{q} | \psi_{\text{mol}} \rangle = \frac{2}{N_\sigma} \left\{ q_{p_z} + \lambda_\sigma^2 \langle \Phi_2 | \hat{q} | \Phi_2 \rangle + 2 \lambda_\sigma \langle \Phi_{p_z} | \hat{q} | \Phi_2 \rangle \right\} \quad (9)$$

mit $\hat{q} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3}$; r, θ sind Zylinderkoordinaten bezüglich des Fluor-Kerns und der Molekülachse.

⁺⁾ Da wir uns im folgenden auf den bindenden MO-Zustand beschränken, verzichten wir auf die Kennzeichnung b .

In Gl.(9) kann man folgende Vernachlässigungen annehmen:

1. Für $\lambda_{\sigma} \ll 1$ (das bedeutet hohe Ionizität - vgl. Gl.(8)) sind die beiden letzten Terme in Gl.(9) vernachlässigbar.
2. Townes und Dailey⁴¹ haben für ICl ($\lambda_{\sigma} \approx 0,8$ - vgl.⁴²) gezeigt, daß der Überlappungsterm am Kernort des Chlors

$$q_{p_z I}(\text{Cl}) = \langle \Phi_{3p_z} | \hat{q}(\text{Cl}) | \Phi_I \rangle$$

vernachlässigbar ist, indem sie die Beiträge von $e \cdot \langle \frac{1}{r} \rangle$ zum EFG in Abhängigkeit von r anhand von $3p_z$ - bzw. $5p_z$ -Slater-Wellenfunktionen für Cl und I berechneten. Sie fanden:

$$q_{p_z I}(\text{Cl}) < 0,05 q^{\text{at}}(\text{Cl}) .$$

3. Mit abnehmender Ionizität i_{σ} bzw. mit zunehmendem λ_{σ} (vgl. Gl.(8)) nimmt der ionische Beitrag der positiv geladenen Nachbarionen zum EFG ab, gleichzeitig erhöht sich der vorletzte Term in Gl.(9)

$$(\lambda_{\sigma}^2 / N_{\sigma}) \langle \Phi_2 | \hat{q} | \Phi_2 \rangle \approx \frac{1}{2} (1 - i_{\sigma}) \langle \Phi_2 | \hat{q} | \Phi_2 \rangle$$

dem Betrage nach. Wegen der negativen Ladung der Elektronen hat er das umgekehrte Vorzeichen als der ionische EFG-Beitrag, so daß sich beide Beiträge bei nicht zu hoher Ionizität jedenfalls teilweise aufheben.

4. Nach Das und Hahn⁴⁵ kann man im ersten Term der Gl.(9)

$$2q_{p_z} / N_{\sigma} = 2q_{p_z} / (1 + \lambda_{\sigma}^2 + 2\lambda_{\sigma}S) \quad (\text{vgl. Gl.(5)})$$

$2\lambda_{\sigma}S$ gegen $(1 + \lambda_{\sigma}^2)$ vernachlässigen, da man davon ausgehen kann, daß q_{p_z} in Molekülen etwas größer ist als in freien Atomen.

Mit Gl.(4) und mit Gl.(9) ohne die beiden letzten Terme unter Berücksichtigung der Vernachlässigung 4. und mit den EFG-Beiträgen der p_x - und p_y -Elektronen ergibt sich der molekulare EFG am Kernort des Fluors, repräsentiert durch q^{mol} , zu:

$$q^{\text{mol}} = 2(-\frac{1}{1+\lambda_{\sigma}^2} + 1) \cdot q^{\text{at}} = (1 - i_{\sigma}) q^{\text{at}}. \quad (10)$$

Gl.(10) gilt nur für σ -Bindungen; s- und d-Hybridisierung wurde nicht berücksichtigt. Mit den oben besprochenen Vernachlässigungen 1.-4. folgt aus Gl.(10):

- a) Für Verbindungen mit hoher Ionizität ($\lambda_{\sigma} \approx 0,3$) stellt Gl.(10) eine gute Näherung für den kovalenten EFG am Kernort dar. Es gilt also:

$$q^{\text{mol}} = q^{\text{kov}} = f \cdot q^{\text{at}} = (1 - i_{\sigma}) q^{\text{at}} \quad (11)$$

Der EFG am Kernort im Festkörper setzt sich zusammen aus einem kovalenten Anteil und einem ionischen Gitteranteil:

$$(V_{ij}^N) = (V_{ij}^{\text{kov}}) + (V_{ij}^{\text{lat}}) \quad (12)$$

Der Gitter-EFG ist wegen der zu erwartenden hohen Sternheimer-Korrektur nicht zu vernachlässigen.

- b) Mit gewissen Einschränkungen können wir in Verbindungen mit nicht zu hoher Ionizität

$$q^N = q^{\text{mol}} = f \cdot q^{\text{at}} = (1 - i_{\sigma}) q^{\text{at}} \quad (13)$$

setzen.

Gleichung (13) - modifiziert durch die Möglichkeit von s- und d-Hybridisierung⁴⁾ - hat Sugimoto et al.⁴⁹ insinuiert, durch Messung der elektrischen Kernquadrupolwechselwirkung am Fluorkern in ClF nach der Methode der gestörten Winkelverteilung (siehe I.Kapitel) das Kernquadrupolmoment des angeregten $^{19}\text{F}^*$ -Kerns im $5/2^+$ -Zustand zu bestimmen. q^{at} in Gl.(13) kann man aus der Beziehung^{44,50}

$$q^{\text{at}} = \langle \Phi_{2p} | \hat{q} | \Phi_{2p} \rangle = \frac{21(1+1)e}{(21-1)(21+3)} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{2p} = \frac{4}{5} \cdot e \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{2p} \quad (14)$$

mit $\hat{q}$ aus Gl.(9)

mit dem aus der Messung der optischen Hyperfeinstrukturaufspaltung gewonnenen Wert für $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{2p}$ (Barnes und Schmith⁵⁰) ermitteln. Danach erhält man:

$$q^{\text{at}}(^{19}\text{F}) = 5,11 \cdot 10^{18} \text{ V/cm}^2 \quad (15)$$

⁴⁾ f in Gl.(13) wird zu $f = 1 - s^2 + d^2 - i_{\sigma}(1 - s^2 - d^2)$, wenn s^2 und d^2 den s- und d-Hybridisierungsanteil angibt.

Quadrupolkopplungsdaten am Kernort des Chlors in ClF sind bekannt.⁵¹ Danach beträgt der Kovalenzfaktor $f(\text{Cl}) = 1,33^{+}$.⁴³ Whitehead und Jaffé^{47,48} haben diesen Wert mit der Ionizität $i_{\text{Cl}} = 0,40$ und 4,8% s-Hybridisierung erklärt, wobei die Ionizität aus Elektronegativitätsberechnungen bestimmt wurde. Die Messungen von Sugimoto et al am $^{19}\text{F}^+$ -Kern in ClF wurden in der festen Modifikation bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff vorgenommen, die Kernquadrupolkopplungsdaten am Kernort von ^{35}Cl in ClF stammen aus der Gasphase. Kernquadrupolkopplungsdaten von Verbindungen in gasförmiger Modifikation zeigen gegenüber Verbindungen in der kristallinen Modifikation in der Regel signifikante Unterschiede.^{42,46} So hat man z.B. für ICl am Iod-Kern einen um 3,65% höheren V_{zz} -Wert im Festkörper gegenüber gasförmigem ICl, am Chlor-Kern dagegen einen um 9,82% niedrigeren V_{zz} -Wert im Festkörper gemessen.⁴⁵ Das und Hahn⁴⁵ haben diese Unterschiede auf die Erhöhung der Ionizität im Festkörper zurückgeführt.

Der große Unterschied der relativen Änderungen der V_{zz} -werte am Kernort des ^{127}I und ^{35}Cl erklärt sich daraus, daß der f-Faktor für $^{127}\text{I}^{+}$ als für $^{35}\text{Cl}^{-}$ (vgl. +) - die Anmerkung bezieht sich auf Cl^{+} in ClF). Neben der Erhöhung der Ionizität könnten noch folgende Möglichkeiten für die unterschiedlichen Kernquadrupolkopplungsdaten in der Gas- und Festkörperphase in Betracht kommen: unterschiedliche Hybridisierung; unterschiedliche Atomabstände und Bindungswinkel; der Einfluß des Restgitters. Für ein ICl Molekül wird z.B. ein Atomabstand von $2,327 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ angegeben,⁵¹ während im monoklinen ICl-Kristall zwei I-Cl-Abstände von $2,44 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ und $2,37 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ beobachtet wurden.⁶⁰

Für das kristalline ClF liegen uns keine Kristalldaten vor. wenn wir ähnliche Verhältnisse wie in ICl unterstellen, erhalten wir mit Whitehead und Jaffé's Wert für die Ionizität $i_{\text{Cl}} = 0,40$

+) f ist in diesem Fall größer als 1, da die Chlor-Ionen wegen der größeren Elektronegativität von Fluor gegenüber Chlor positiv geladen sind, d.h. zwei pz-Löcher haben. Mit anwachsendem i_{Cl} wird also $f(\text{Cl}^{+})$ größer im Gegensatz zum Kovalenzfaktor in einem negativ geladenen Ion. Zudem muß noch berücksichtigt werden, daß das zusätzliche p-Loch eine Kontraktion der Hülle bewirkt, wodurch $\langle r^{-3} \rangle$ etwas größer wird gemäß $\langle r^{-3} \rangle^{+} = \langle r^{-3} \rangle^{0} (1 + \epsilon)$. ϵ ist aus spektroskopischen Daten bekannt und liegt für die Hallogene I^{+} , Br^{+} und Cl^{+} zwischen 0,12 und 0,14. Der f-Faktor für den weniger elektronegativen Halogenpartner ergibt sich dann zu $f = 1 - s + d + i_{\text{Cl}}(1 + \epsilon)(1 - s - d)$.

von ClF in der Gasphase folgende Kovalenzfaktoren für ^{19}F in ClF:

$$\begin{aligned} f(\text{gasförm.}) &= 0,60 \\ f(\text{kristall.}) &= 0,55 \end{aligned} \quad (16)$$

Mit q^{at} aus Gl.(15) ergibt sich mit Gl.(13) für den EFG am Kernort des Fluors in kristallinem ClF:

$$q^{\text{N}}(\text{ClF}) \approx 0,55 \cdot 5,11 \cdot 10^{18} \text{ V/cm}^2 = 2,81 \cdot 10^{18} \text{ V/cm}^2. \quad (17)$$

Sugimoto et al.⁴⁹ haben für die Grundfrequenz ($6\omega_Q/2\pi$) der Energieaufspaltung durch die Kernquadrupolwechselwirkung den Wert ($6\omega_Q/2\pi$) = (12,4 $\pm$ 0,6) MHz erhalten. Für das Produkt aus Kernquadrupolmoment Q und die betragsmäßig größte Hauptachsenkomponenten des axialsymmetrischen EFG am Kernort des Fluors folgt daraus:

$$|Q \cdot q^{\text{N}}| = 40 \cdot \frac{h}{e} \cdot \omega_Q = (3,42 \pm 0,17) \cdot 10^{-7} \text{ V} \quad (18)$$

Aus Gl.(17) und (18) erhält man für das Kernquadrupolmoment des angeregten $^{19}\text{F}^*$ -Kerns im $5/2^+$ -Zustand:

$$|Q(^{19}\text{F}^*)| = \left| \frac{Q \cdot q^{\text{N}}}{f \cdot q^{\text{at}}} \right| = (0,12 \pm 0,01) \text{ b} \quad (19)$$

Über das Vorzeichen von Q geben Rechnungen von Glaudemans⁵³ Auskunft, der aus kernspektroskopischen Daten den Wert $Q(^{19}\text{F}^*) = -0,10 \text{ b}$ ermittelte.

Folgende Fehlerquellen enthält der Q-Wert der Gl.(19):

- 1) Der Meßfehler von ω_Q beträgt ungefähr 5%.⁴⁹
- 2) In dem Kovalenzfaktor f der Gl.(16) liegen mehrere Fehlermöglichkeiten: der Fehler, mit dem die Bestimmung der Ionizität behaftet ist; die Reduzierung von f in der Festkörpermodifikation (Einfluß des Gitters, Atomabstände); Vernachlässigung des Überlappungsterms in Gl.(13) (vgl. Punkt 2. auf S. 27).
- 3) Unsicherheit in der Bestimmung von q^{at} .

Da sich die unter Punkt 2) genannten Fehlermöglichkeiten teilweise aufheben, erwarten wir, daß der Fehler, mit dem $Q(^{19}\text{F}^*)$ in Gl.(19) behaftet ist, größenordnungsmäßig 10 - 15 % beträgt.

Sugimoto et al.⁴⁹ haben für q^{N} den Wert $q^{\text{N}} = 1,07 \cdot 10^{16} \text{ esu} = 3,21 \cdot 10^{18} \text{ V/cm}^2$ (vgl. Gl.(17)) angegeben, diesen Wert aber

nicht näher aufgeschlüsselt. Da sie sich ebenso wie wir auf den $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$ -Wert von Barnes und Smith²⁰ beziehen, sind sie offensichtlich von einem Kovalezzfaktor von $f=0,63$ ausgegangen, der sich nach Townes und Dailey^{42,44} aus $i_\sigma=0,259$ und 15% s-Hybridisierung zusammensetzen könnte. Townes und Dailey hatten nämlich die Regel aufgestellt,^{44,45} für Halogen-Atome, die an Atome gebunden sind mit einer um mindestens 0,25 Einheiten niedrigeren Elektronegativität (nach der Pauling'schen Elektronegativitätsskala) 15% s-Hybridisierung, andernfalls keine s-Hybridisierung anzunehmen. Diese Regel ist stark angezweifelt worden, u.a. durch die Arbeiten von Whitehead und Jaffé,^{46,47,48} nach denen - wie bereits oben erwähnt - s-Hybridisierung von ^{19}F -2p-Elektronen wenig wahrscheinlich ist.

Der obige Wert für q^N in ClF von Sugimoto et al liefert für das Kernquadrupolmoment $|Q| = 0,11$ b. Bei Berücksichtigung einer Sternheimer-Korrektur - so Sugimoto et al - von $(1-\gamma)<1$ würde sich das Kernquadrupolmoment auf $|Q| = 0,12$ b erhöhen. Dieser Argumentation können wir insofern nicht folgen, als wegen der relativ hohen Ionizität von ClF die an der Bindung beteiligten Elektronen sich nicht in erster Linie in der Fluor-Atomhülle bewegen (in diesem Fall wäre eine Sternheimer-Korrektur <1 gerechtfertigt), sondern sich auch außerhalb der Atomhülle befinden, wofür eine wesentlich größere Sternheimer-Korrektur erfolgen müßte (vgl. Abb.1 S.22).

Wir kommen also zum gleichen Zahlenwert für $Q(^{19}\text{F}^*)$ wie Sugimoto et al, allerdings mit einer anderen Begründung.

Bisher hatten wir nur σ -Bindungen betrachtet. Die Gleichungen (11) und (13) müssen noch modifiziert werden, wenn außer σ - noch π -Bindungen möglich sind.⁴⁵ π -Elektronen bewegen sich in zur Molekülachse senkrechten Orbitalen. Sie vermindern den Beitrag der ungebundenen p_x - und p_y -Elektronen zu q^N von $2q^{\text{at}}$ (vgl. Tab.1, S. 25) auf $2q^{\text{at}}(1-\pi/2)$, wenn π die Differenz der Elektronendichte im p_x - bzw. p_y -Zustand vor und nach der Bindung bedeutet. Aus den Gleichungen (11) und (13) wird dann:

$$q^{\text{mol}} = f \cdot q^{\text{at}} = (1 - i_\sigma - \pi) \cdot q^{\text{at}}. \quad (20)$$

Um eine Vorstellung über die Größenordnung von $(1 - i_\sigma)$ und π in Gl.(20) zu erhalten, müßten die elektronische Struktur und die Symmetrieeigenschaften des Nachbaratoms sehr genau

bekannt sein. Wir müßten für jeden Bindungstyp MO-Wellenfunktionen mit den mit der jeweiligen Bindung verträglichen Symmetrieeigenschaften konstruieren.

Unsere Betrachtungen im nächsten Kapitel beziehen sich auf Kernquadrupolkopplungsdaten von II- bzw. III-Fluoriden der Eisenübergangselemente. Die Metall-Ionen in diesen Verbindungen unterscheiden sich durch die Anzahl der 3d-Elektronen in der nicht aufgefüllten 3d-Schale, sie besitzen aber alle oktaedrische oder nahezu oktaedrische Umgebungscoordination. Das Vereinfacht die Konstruktion von MO-Wellenfunktionen, da nur AO's mit den gleichen Symmetrieeigenschaften miteinander kombiniert werden können und sich die MO's nach einer irreduziblen Darstellung der Symmetriegruppe O_h transformieren. Es gibt fünf verschiedene linear unabhängige 3d-Bahnfunktionen:^{40, 52} Nach der Ligandenfeldtheorie - sie beschreibt die Energieaufspaltung eines Zustandes im Ligandenfeld mit hochsymmetrischer Ligandencoordination - gehören zwei der fünf 3d-Bahnfunktionen zu der irreduziblen Darstellung E_g und drei zu der irreduziblen Darstellung T_{2g} im oktaedrischen Ligandenfeld. Die MO-Funktionen findet man durch Aufsuchen von geeigneten Linearkombinationen von symmetrieadaptierten Ligandenfunktionen, die gemäß Abb.2

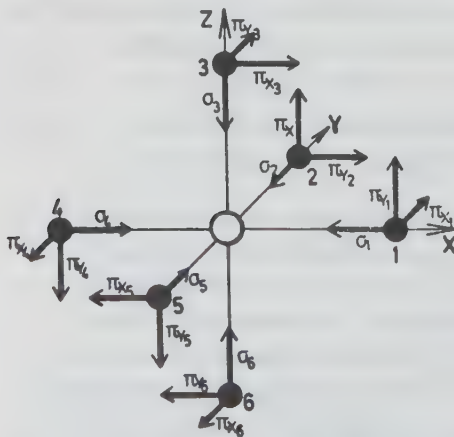


Abb.2: Ligandenanordnung mit σ - und π -Bindung im MeF_6 -Oktaeder

der Löcher bzw. nur teilweise besetzten antibindenden MO-Zustände zu bestimmen.⁵⁴

Die fünf antibindenden MO-Wellenfunktionen für den 3d-Ein-

um das Zentralion angeordnet sind. Die σ -Bindungen gehören dabei zur Rasse E_g , die π -Bindungen zur Rasse T_{2g} .⁴⁰

Die bindenden MO's sind im Vergleich zu den AO's energetisch stabilisiert, die antibindenden MO's destabilisiert.⁴⁰ Wir beziehen uns daher auf die antibindenden 3d-Ein-elektronenzustände, da es einfacher ist, den EFG-Erwartungswert bezüglich

elektronenzustand im oktaedrischen Ligandenfeld lauten: ^{40,54,57,59}

$$\psi(e_g) = \frac{1}{\sqrt{N_\sigma}} \left\{ \Phi_{d_{x^2-y^2}} - \frac{\lambda_\sigma}{12} (\Phi_{\sigma_1} + \Phi_{\sigma_2} - 2\Phi_{\sigma_3} + \Phi_{\sigma_4} + \Phi_{\sigma_5} - 2\Phi_{\sigma_6}) \right\} \quad (21a)$$

$$\psi(e_g)' = \frac{1}{\sqrt{N_\sigma}} \left\{ \Phi_{d_{x^2-y^2}} - \frac{\lambda_\sigma}{2} (\Phi_{\sigma_1} - \Phi_{\sigma_2} + \Phi_{\sigma_4} - \Phi_{\sigma_5}) \right\} \quad (21b)$$

$$\psi(t_{2g}) = \frac{1}{\sqrt{N_\pi}} \left\{ \Phi_{d_{xy}} - \frac{\lambda_\pi}{2} (\Phi_{\pi_{x_1}} + \Phi_{\pi_{y_2}} + \Phi_{\pi_{y_4}} + \Phi_{\pi_{x_5}}) \right\} \quad (21c)$$

$$\psi(t_{2g})' = \frac{1}{\sqrt{N_\pi}} \left\{ \Phi_{d_{xz}} - \frac{\lambda_\pi}{2} (\Phi_{\pi_{y_1}} + \Phi_{\pi_{x_3}} + \Phi_{\pi_{x_4}} + \Phi_{\pi_{y_6}}) \right\} \quad (21d)$$

$$\psi(t_{2g})'' = \frac{1}{\sqrt{N_\pi}} \left\{ \Phi_{d_{yz}} - \frac{\lambda_\pi}{2} (\Phi_{\pi_{x_2}} + \Phi_{\pi_{y_3}} + \Phi_{\pi_{y_5}} + \Phi_{\pi_{x_6}}) \right\} \quad (21e)$$

$$\text{mit } N_\sigma = 1 + \lambda_\sigma^2 - 2\lambda_\sigma S \quad (\text{vgl. Gl. (5)})$$

$$\text{und } N_\pi = 1 + \lambda_\pi^2 - 2\lambda_\pi S.$$

S ist das Überlappingsintegral $\langle \Phi_m | \Phi_L \rangle$ (m=Metall; L=Ligand)

Die Energieniveaus der beiden E_g -Zustände bzw. der drei T_{2g} -Zustände sind jeweils gleich, so daß nicht entschieden werden kann, in welcher Reihenfolge die E_g - bzw. T_{2g} -Zustände besetzt werden. Nach dem Pauli-Prinzip kann jeder Zustand mit zwei

Elektronen mit antiparallelem Spin besetzt werden. Wegen $\langle \Phi_\sigma | \hat{q} | \Phi_\sigma \rangle = -q^{at}$ und $\langle \Phi_\pi | \hat{q} | \Phi_\pi \rangle = 1/2 q^{at}$ (vgl. Tab.1 und Gl.(9)) ergibt sich der mittlere axialsymmetrische EFG am Kernort eines Fluor-Ligands, repräsentiert durch q^{kov} , zu:

$$q^{kov} = f \cdot q^{at} = \left(\frac{n_\sigma \lambda_\sigma^2}{6N_\sigma} - \frac{n_\pi \lambda_\pi^2}{8N_\pi} \right) q^{at}. \quad (22)$$

n_σ und n_π geben die Anzahl der Löcher in den E_g - und T_{2g} -Zuständen an. Sie können für jeden Zustand die Werte 1 und 2 annehmen. Die Integrale $\langle \Phi_m | \hat{q} | \Phi_m \rangle$ und $\langle \Phi_m | \hat{q} | \Phi_L \rangle$ wurden in Gleichung (22) vernachlässigt. Wir stützen uns dabei auf eine Abschätzung von Behrsohn und Shulman,⁵⁴ die für $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit Hilfe von Wellenfunktionen von Freeman und Watson gezeigt haben, daß diese beiden Terme vernachlässigbar sind.

Bei Kenntnis der Besetzung der antibindenden MO-Zustände ermöglicht Gl.(22) eine Abschätzung des Kovalenzfaktors f. Insbesondere läßt Gl.(22) erwarten, daß f bei Vorhandensein von σ - und π -Bindungen gleicher Größenordnung sehr klein wird

und somit kein wesentlicher Kovalenzbeitrag zum EFG am Liganden-Kernort zu erwarten ist.

Nach der Stärke des Ligandenfeldes unterscheidet man prinzipiell zwei Besetzungsmöglichkeiten der antibindenden MO-Zustände.^{40,52} In der Näherung des schwachen Feldes werden der Reihe nach die T_{2g} - und E_g -Zustände mit je einem Elektron besetzt, bevor die ungepaarten Elektronen in der gleichen Reihenfolge abgesättigt werden. Im Gegensatz zu dieser "high-spin"-Konfiguration er-

3d-Konfig.	t_{2g}	t_{2g}'	t_{2g}''	e_g	e_g'
3d ¹ : Ti ³⁺	↑				
3d ² : V ³⁺	↑	↑			
3d ³ : Cr ³⁺	↑	↑	↑		
3d ⁴ : Mn ³⁺	↑	↑	↑	↑	
3d ⁴ : Cr ²⁺	↑↓	↑	↑		
3d ⁵ : Fe ³⁺	↑	↑	↑	↑	↑
3d ⁵ : Mn ²⁺	↑↓	↑↓	↑		
3d ⁶ : Co ³⁺	↑↓	↑	↑	↑	↑
3d ⁶ : Fe ²⁺	↑↓	↑↓	↑↓		
3d ⁷ : Co ²⁺	↑↓	↑↓	↑	↑	↑
3d ⁷ : Ni ²⁺	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
3d ⁸ : Ni ²⁺	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
3d ⁹ : Cu ²⁺	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑
3d ¹⁰ : Zn ²⁺	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Tab.2: low-spin-(schraffiert) und high-spin-Konfiguration für 3d-Einelektronenzustände

folgt in der Näherung des starken Ligandenfeldes Spinabsättigung in den T_{2g} -Zuständen, bevor die E_g -Zustände besetzt werden ("low-spin"-Konfiguration). Tab.2 enthält die beiden Spinpaarungsmöglichkeiten,^{52,58} die sich nur für Ionen im 3d⁴-, 3d⁵-, 3d⁶- oder 3d⁷-Einelektronenzustand unterscheiden. Aus Suszeptibilitätsmessungen kann man schließen, ob ein Ion in den genannten Zuständen die low-spin- oder high-spin-Konfiguration einnimmt.^{40,52,58} Metall-Fluoride der ersten Übergangsmetallreihe haben high-spin-Konfiguration. Unter diesen unterscheiden sich die Fluoride von Cr²⁺, Mn³⁺ und Cu²⁺ in charakteristischer Weise

in ihrem stereochemischen Verhalten von den anderen. Das Fehlen eines e_g -Elektrons im d⁴- und d⁹-Zustand von einer kugelsymmetrischen Elektronenverteilung in der high-spin-Konfiguration (vgl. Tab.2) bedingt eine starke Streckung des Ligandenoktaeders (Jahn-Teller-Effekt), wodurch die Entartung der E_g - bzw. T_{2g} -Zustände teilweise aufgehoben wird.⁴⁰ Daneben beobachtet man noch leichte Oktaederstauchungen bei MnF₂, FeF₂, CoF₂ und NiF₂,

die auf eine Jahn-Teller-Verzerrung bezüglich der t_{2g} -Löcher, wahrscheinlich aber auf Packungseffekte zurückzuführen sind.

Wir wollen uns weniger um eine Modifizierung der MO-Wellenfunktionen bezüglich tetragonaler Oktaederverzerrungen interessieren, da Gl.(12) wegen des zu erwartenden hohen ionischen Gitterbeitrages zum EFG am Kernort des Fluors nur qualitative Bedeutung hat. Wichtig sind für unsere Betrachtungen, die wir im nächsten Kapitel ausführen werden, die zwei unterschiedlichen Fluor-Metall-Abstände in einem tetragonal verzerrten MeF_6 -Oktaeder. Die Koordinationszahl der Fluoratome in Fluoriden mit VF_3 -Struktur beträgt 2, in den rutilen Fluoriden 3, d.h. ein Fluor-Atom hat im ersten Fall zwei, im zweiten drei Möglichkeiten, mit einem Metall-Atom eine σ - bzw. π -Bindung einzugehen. Die Wahrscheinlichkeit, welcher Metallpartner gewählt wird, wird in erster Linie eine Funktion des Abstandes sein. Wir werden also versuchen, einen molekularen EFG-Tensor zu konstruieren derart, daß die Townes- und Dailey-Beziehung

$$q^{\text{kov}} = f \cdot q^{\text{at}}$$

mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit w auf eine Koordinationsrichtung angewandt wird (bond-switching-Modell).^{45,55,56}

Somit haben wir das Rüstzeug, um die aus den Messungen erhaltenen Kernquadrupolkopplungsdaten zu deuten.

Die in den Abschnitten 1. und 2. besprochenen EFG-Beiträge am Kernort des Fluors in kristallinen Fluoriden fassen wir zusammen in einem kombinierten ionisch-kovalenten Bindungsmodell:

3. EFG-Beiträge nach einem kombinierten ionisch-kovalenten Bindungsmodell

In den stark ionischen Metall-Fluoriden der ersten Übergangsmetallreihe erwarten wir folgende Beiträge zum EFG am Kernort des Fluors:

- a) Der ionische Anteil, der von der ionischen Ladungsverteilung im Kristallgitter herrührt. Er wird verstärkt durch die Sternheimerkorrektur $(1 - \frac{1}{Z})$. Zur Abschätzung dieses Anteils müssen Gittersummen nach dem Punktladungsmodell berechnet werden (siehe Anhang B). Dazu ist die Kenntnis der effektiven Ladungen der umgebenden

Ionen und der Kristalldaten erforderlich. Sei (v_{ij}^{calc}) der nach dem Punktladungsmodell berechnete EFG, indem für die Fluor-Ionen einfach negative Elementarladungen und für die Metall-Ionen zwei- bzw. dreifach positive Elementarladungen eingesetzt werden (vgl. S. 22), und sei $-|e^{\text{eff}}|$ die effektive Ladung der umgebenden Fluor-Ionen, so ergibt sich der Gitterbeitrag zum EFG am Kernort des Fluors (vgl. Gl.(12)) zu:

$$(v_{ij}^{\text{lat}}) = i \cdot n^{\text{eff}} \cdot (v_{ij}^{\text{calc}}) \cdot (1 - \gamma_{\infty}). \quad (23)$$

mit $n^{\text{eff}} = e^{\text{eff}}/e$; e = Elektronenladung

- b) Der kovalente EFG-Anteil (v_{ij}^{kov}) am Kernort des Fluors setzt sich zusammen aus der Townes- und Dailey-Beziehung bezüglich der möglichen Bindungsrichtungen mit den nächsten Nachbarn. Danach gilt:

$$q^{\text{kov}}(k) = w_k \cdot f \cdot q^{\text{at}}. \quad (24)$$

Dabei bedeutet w_k die Wahrscheinlichkeit, daß die kovalente Bindung mit dem nächsten Nachbarn k gebildet wird ($\sum_k w_k = 1$). Der Faktor f setzt sich gemäß Gl.(20) und (22) aus einem σ - und einem π -Bindungsanteil zusammen.

Im Falle reiner σ -Bindung gilt nach Gl.(11):

$$f_{\sigma} = 1 - i_{\sigma}. \quad (25)$$

Aus den Punkten a) und b) ergibt sich der EFG am Kernort des Fluors in stark ionischen Fluoriden zu (vgl. Gl.(12)):

$$(v_{ij}^{\text{N}}) = i \cdot n^{\text{eff}} \cdot (1 - \gamma_{\infty}) (v_{ij}^{\text{calc}}) + (v_{ij}^{\text{kov}}). \quad (26)$$

Da der EFG am Kernort des Fluors aus unserem Experiment der gestörten Winkelverteilung nur dem Betrage nach in seinem Hauptachsensystem bestimmt werden kann durch $|v_{zz}^{\text{N}}|$ und η , die Richtungen der Hauptachsen aus der Messung aber nicht direkt ermittelt werden können, muß die rechte Seite der Gl.(26) in Diagonalforn vorliegen, um aus den Messungen Informationen nach dem kombinierten ionisch-kovalenten Bindungsmodell der Gl.(26) zu erhalten. Dies ist die Problemstellung des nächsten Kapitels.

III. Kapitel

Auswertung der ^{19}F - Kernquadrupolkopplungsdaten von II- und III-Fluoriden der ersten Übergangsmetallreihe

1. Die rutilen Fluoride MnF_2 , FeF_2 , CoF_2 , NiF_2 und ZnF_2

Die rutilen Fluoride besitzen die nach der tetragonalen Modifikation des TiO_2 benannte Rutil-Struktur. Die Elementarzelle (Abb.1a) enthält zwei Formeleinheiten und gehört zur Raumgruppe $D_{4h}^{14}(\text{P4}_2/\text{mm})$.^{60,64} Die Fluor-Ionen F^- und Metall-Ionen Me^{2+} nehmen folgende Positionen ein:^{60,62}

$$\text{Me}^{2+}: (2a) \quad mmm \quad (0,0,0); (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

$$\text{F}^- : (4f) \quad 2mm \quad \pm((u,u,0); (u+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}))$$

Die (2a)-Lage hat die tetragonale mmm-Symmetrie, sie besitzt eine 4-zählige Schraubenachse mit der Translationsperiode $1/2$,

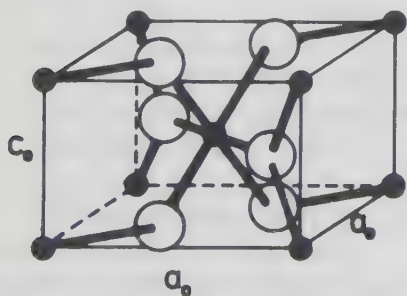


Abb.1a: Rutil-Elementarzelle

d.h. die Symmetrie des Gitterpunktes $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ist gegenüber $(0,0,0)$ um $\pi/2$ verdreht. Die beiden Spiegelebenen der Fluorlage (4f) (Abb.1b) legen das Hauptachsensystem des EFG (v_{ij}^N) am Kernort des Fluors fest.

Die von Stout und Reed⁶³ röntgenographisch ermittelten Gitterkonstanten sind in Tab.1 aufge-

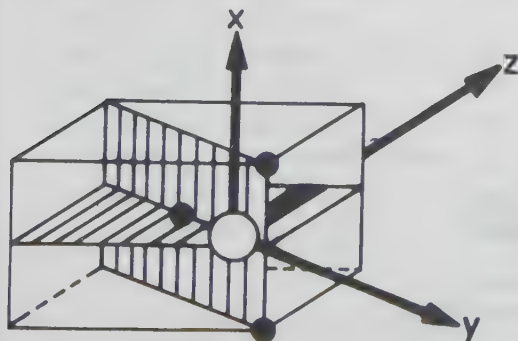


Abb.1b:

Festlegung des EFG-Hauptachsensystems (vgl. Anhang A) durch die beiden Spiegelebenen (schraffiert) der Fluorlage.

Die offenen Kreise in Abb.1a und 1b sollen die Fluor-Ionen bezeichnen.

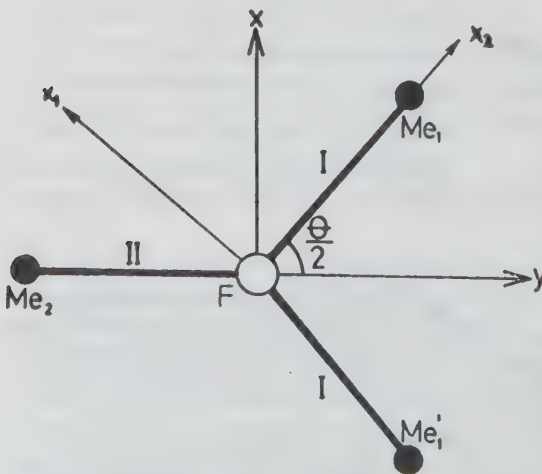
führt. Für die Fluor-Positionsparameter u liegen uns die Messungen von Baur⁶⁴ vor. Stout⁶⁵ hat diese u -werte durch Mittelung mit seinen früheren Messungen leicht revidiert.

Substanz	$a_0/10^{-8}\text{cm}$	$c_0/10^{-8}\text{cm}$	$u(\text{Baur})$	$u(\text{Stout})$
MnF_2	4,8734(2)	3,3099(5)	0,305(2)	0,307(2)
FeF_2	4,6966(2)	3,3011(1)	0,300(2)	0,300(2)
CoF_2	4,6951(2)	3,1796(3)	0,306(2)	0,307(2)
NiF_2	4,6506(2)	3,0836(4)	0,302(2)	0,304(2)
ZnF_2	4,7034(2)	3,1335(3)	0,303(2)	0,304(2)

Tab.1: Gitterkonstanten und Fluor-Positionsparameter von rutilen Fluoriden.

In Tab.1 sind beide Parametersätze aufgelistet. Die u -werte von Baur sind bis auf FeF_2 jeweils kleiner als die von Stout. Da die Gittersummen (V_{ij}^{calc}) (vgl. Anhang B: Gittersummen) für die Fluor-Plätze teilweise stark von u abhängen (vgl. Tab.4), werden wir unsere Betrachtungen auf beide Parametersätze beziehen.

Um den kovalenten EFG (V_{ij}^{kov}) nach dem bond-switching-Modell anzugeben, verfahren wir gemäß Gl(II-24). Die Fluor-Ionen in rutilen Fluoriden haben drei nächste Nachbarn, von denen zwei



gleich weit entfernt sind (Abb.2). Wir markieren nach Tinkham⁶⁶ die Bindung mit den beiden gleich entfernten Metall-Nachbarn mit I, die andere F-Me-Bindung mit II. Sei $w(I)$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die kovalente Bindung mit dem nächsten Nachbarn Me_1 oder Me_1' gebildet wird, so ist wegen $\sum_k w_k = 1$ $w(\text{II}) = 1 - 2w(\text{I})$.

Abb.2: Die drei nächsten Fluor-Nachbarn im Hauptachsensystem (x, y, z) von (V_{ij}^{calc}) (vgl. Abb.1b)

Mit $w = w(I)$ lautet Gl.(II-24):

$$q^{\text{kov}}(I) = w \cdot f \cdot q^{\text{at}} \quad (1a)$$

$$q^{\text{kov}}(II) = (1 - 2w) \cdot f \cdot q^{\text{at}} \quad (1b)$$

Da das Fluor-Ion mit seinen nächsten drei Nachbarn (Abb. 2) die gleichen Symmetrieelemente wie die Fluor-Lage im Rutil-Kristall enthält (Abb. 1b), haben die EFG-Tensoren (v_{ij}^N), (v_{ij}^{kov}) und (v_{ij}^{calc}) jeweils die gleichen Hauptachsenrichtungen. Die Achsenfestlegung (nach Gl.(I-9)) in den Abbildungen 1b und 2 bezieht sich auf (v_{ij}^{calc}). Aus dem bond-switching-Modell folgt dann für den kovalenten EFG im Hauptachsensystem von (v_{ij}^{calc}):

$$v_{ii}^{\text{kov}} = 2 v_{ii}^{\text{kov}}(I) + v_{ii}^{\text{kov}}(II) \quad (2)$$

(i=x,y,z)

Die $v_{ii}^{\text{kov}}(I)$ erhalten wir aus dem (x_1, x_2, x_3)-System (Abb.2) nach Gl.(4) in Anhang A:

$$v_{ii}^{\text{kov}}(I) = \sum_{l=1}^3 a_{il}^2 \cdot v_{ll}^{\text{kov}}(I) \quad (3)$$

(i=x,y,z; l= x_1, x_2, x_3 ; $a_{il} = \cos(i, l)$)

Mit den a_{il} aus Abb.2 ($x_3=z$) und mit $v_{x_2 x_2}^{\text{kov}}(I) = q^{\text{kov}}(I)$ und $v_{x_1 x_1}^{\text{kov}}(I) = v_{x_3 x_3}^{\text{kov}}(I) = -\frac{1}{2} q^{\text{kov}}(I)$ (siehe Gl.(1a)) lauten die Gleichungen (3):

$$v_{yy}^{\text{kov}}(I) = \frac{1}{2} \cdot w \cdot f \cdot (3 \cos^2 \frac{\theta}{2} - 1) \cdot q^{\text{at}} \quad (4a)$$

$$v_{xx}^{\text{kov}}(I) = \frac{1}{2} \cdot w \cdot f \cdot (3 \sin^2 \frac{\theta}{2} - 1) \cdot q^{\text{at}} \quad (4b)$$

$$v_{zz}^{\text{kov}}(I) = -\frac{1}{2} \cdot w \cdot f \cdot q^{\text{at}} \quad (4c)$$

Wegen $v_{yy}^{\text{kov}}(II) = q^{\text{kov}}(II)$ und $v_{xx}^{\text{kov}}(II) = v_{zz}^{\text{kov}}(II) = -(1/2) \cdot q^{\text{kov}}(II)$ ergibt sich mit den Gleichungen (1b), (2) und (II-26) der EFG am Kernort des Fluors in seinem Hauptachsensystem zu:

$$V_{zz}^N = i \cdot n^{\text{eff}} (1 - f_{\infty}^e) \cdot V_{zz}^{\text{calc}} - \frac{1}{2} \cdot f \cdot q^{\text{at}} \quad (5a)$$

$$V_{yy}^N = i \cdot n^{\text{eff}} (1 - f_{\infty}^e) \cdot V_{yy}^{\text{calc}} + (1 - 3 \cdot w \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}) \cdot f \cdot q^{\text{at}} \quad (5b)$$

$$V_{xx}^N = i \cdot n^{\text{eff}} (1 - f_{\infty}^e) \cdot V_{xx}^{\text{calc}} + (3 \cdot w \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2} - \frac{1}{2}) \cdot f \cdot q^{\text{at}} \quad (5c)$$

Die nach dem Punktladungsmodell berechneten V_{zz}^{calc} -Werte sind für alle rutilen Fluoride negativ und von der Größenordnung $-0,08 \cdot 10^{18} \text{V/cm}^2$ (vgl. Tab.4); für q^{at} ermittelten wir einen Wert von $q^{\text{at}} = -5,11 \cdot 10^{18} \text{V/cm}^2$ (vgl. II.Kap., S.28).

V_{zz}^N ist aus der Messung nur dem Betrage nach bestimmt. Da $|V_{zz}^N| / |V_{zz}^{\text{calc}}|$ die Werte 5,3 bis 7,5 annimmt (vgl. Tab.4), gibt Gl.(5a) nur einen Sinn, wenn V_{zz}^N negativ ist. Daraus folgt: Die Hauptachsenkomponenten von (V_{ij}^{calc}) und (V_{ij}^N) haben das gleiche Vorzeichen.

Die drei Gleichungen (5) sind durch die Laplace-Gleichung $\Delta V = 0$ miteinander verknüpft, also nicht linear unabhängig. Für Fehlerabschätzungen ist es daher vorteilhaft, die Gl.(5) umzuschreiben, indem man V_{xx} durch $(1/2) \cdot |V_{zz}| \cdot (1 - \gamma)$ und V_{yy} durch $(1/2) \cdot |V_{zz}| \cdot (1 + \gamma)$ ersetzt (vgl. Gl.(I-12)). Zur besseren Handhabung der Gleichungen (5) führen wir noch die Größen $g_i = V_{ii}^N / V_{ii}^{\text{calc}}$ ($i=x,y,z$) ein. Wir erhalten dann:

$$g_z = i \cdot n^{\text{eff}} \cdot (1 - f_{\infty}^e) - f \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{q^{\text{at}}}{V_{zz}^{\text{calc}}} \quad (6a)$$

$$g_y = g_z \frac{1 - \gamma^N}{1 + \gamma^{\text{calc}}} = i \cdot n^{\text{eff}} (1 - f_{\infty}^e) - f \cdot \frac{2(1 - 3w \sin^2 \frac{\theta}{2})}{(1 + \gamma^{\text{calc}})} \cdot \frac{q^{\text{at}}}{V_{zz}^{\text{calc}}} \quad (6b)$$

$$g_x = g_z \frac{1 - \gamma^N}{1 + \gamma^{\text{calc}}} = i \cdot n^{\text{eff}} (1 - f_{\infty}^e) - f \cdot \frac{2(3w \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2} - \frac{1}{2})}{(1 - \gamma^{\text{calc}})} \cdot \frac{q^{\text{at}}}{V_{zz}^{\text{calc}}} \quad (6c)$$

Die g_x - und g_y -Werte wurden nach der linksseitigen Gleichsetzung in den Gl.(6b) und (6c) bestimmt (vgl. Tab.4). Die Fehlerabschätzung erfolgte nach dem Gauss'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz. Danach ist die Standardabweichung s_Z einer abgeleiteten Größe $Z = Z(a_1, a_2, \dots)$ gegeben durch

$$s_Z = \left(\sum_1 \left(\frac{\partial Z}{\partial a_i} s_{a_i} \right)^2 \right)^{1/2}, \quad (7)$$

wenn s_{a_i} die Standardabweichung der Meßgröße a_i bedeutet. Für die Standardabweichung von η^{calc} wurde die Differenz der η^{calc} -Werte eingesetzt, die für einen Fluor-Positionsparameter u mit und ohne Standardabweichung $s_u = 0,002$ (vgl. Tab. 4) berechnet wurden. $|V_{zz}^N|$ konnte auf etwa 2% genau bestimmt werden, der gemessene Assymmetrieparameter η^N hat einen Fehler von $s_{\eta} \approx 0,03$. In Tab. 4 sind die g_i -Werte mit ihren so bestimmten Fehlergrenzen aufgeführt.

Kombiniert man zwei der drei Gleichungen (6) durch Subtraktion, so erhält man - unabhängig vom ionischen Anteil in $\text{eff}(1 - \gamma_{\infty})$ - einen Ausdruck für den Kovalenzfaktor f :

$$f = 2 \frac{V_{zz}^N}{q^{\text{at}}} \frac{(\eta^{\text{calc}} - \eta^N)}{4(1 - 3w \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}) - \eta^{\text{calc}} - 1} \quad (8)$$

Wegen der Abhängigkeit $f = f(w)$ (Abb. 3a und 3b) können wir aus Gl.(8) keine quantitativen Aussagen über f bzw. w machen.

In Gl. (6a), die sich ja auf die betragsmäßig größte Hauptachsenkomponente des EFG am Kernort des Fluors bezieht, ist der kovalente V_{zz} -Anteil unabhängig von dem Wahrscheinlichkeitsfaktor w , also auch unabhängig von der unterschiedlichen Oktaederverzerrung in den einzelnen rutilen Fluoriden. Aus Gl.(6a) folgt:

$$i \cdot n^{\text{eff}} (1 - \gamma_{\infty}) = g_z + \frac{1}{2} \cdot f \cdot \frac{q^{\text{at}}}{V_{zz}^{\text{calc}}} \quad (9)$$

In Abb. 14 ist $i \cdot n^{\text{eff}} (1 - \gamma_{\infty})$ in Abhängigkeit von f dargestellt.

Nach Gl.(II-22) besteht der Kovalenzfaktor f aus einem σ - und einem π -Anteil gemäß $f = f_{\sigma} + f_{\pi}$. f_{σ} und f_{π} lassen sich darstellen als das Produkt aus dem Bindungsanteil bezüglich eines e_g - bzw. t_{2g} -Lochs und der Anzahl der e_g - bzw. t_{2g} -Löcher im antibindenden MO-Einelektronenzustand, wenn wir uns auf 2p-3d-Bindungen beschränken. Qualitativ müssen wir demnach für die Kovalenzfaktoren von NiF_2 , CoF_2 , FeF_2 und MnF_2 erwarten (vgl. Tab. II-2 für die high-spin-Konfiguration):

$$f(\text{NiF}_2) > f(\text{CoF}_2) > f(\text{FeF}_2) > f(\text{MnF}_2) \quad (10)$$

Nach dieser Ungleichung vergrößern sich noch die Unterschiede von $i \cdot n^{\text{eff}} (1 - \gamma_{\infty})$ für die genannten Fluoride (vgl. Abb. 14),

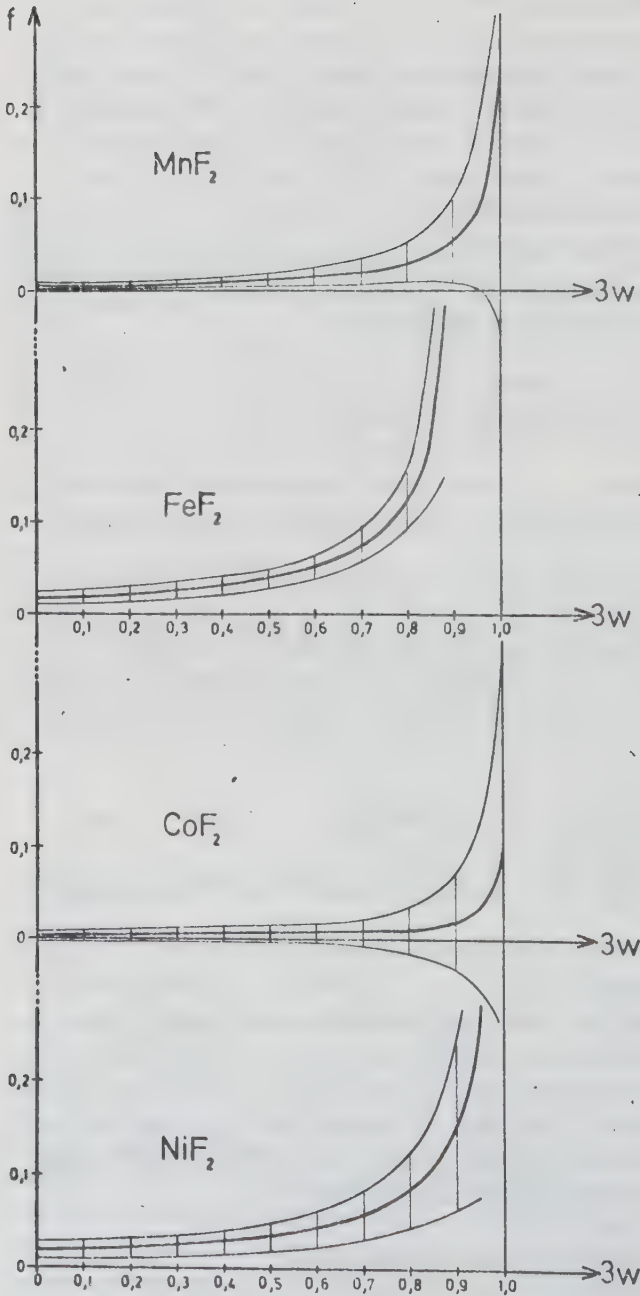


Abb. 3a: $f - w$ -Diagramme nach Gl.(8) mit Fluor-Positionsparameter u von Stout (vgl. Tab. 1 und 4)

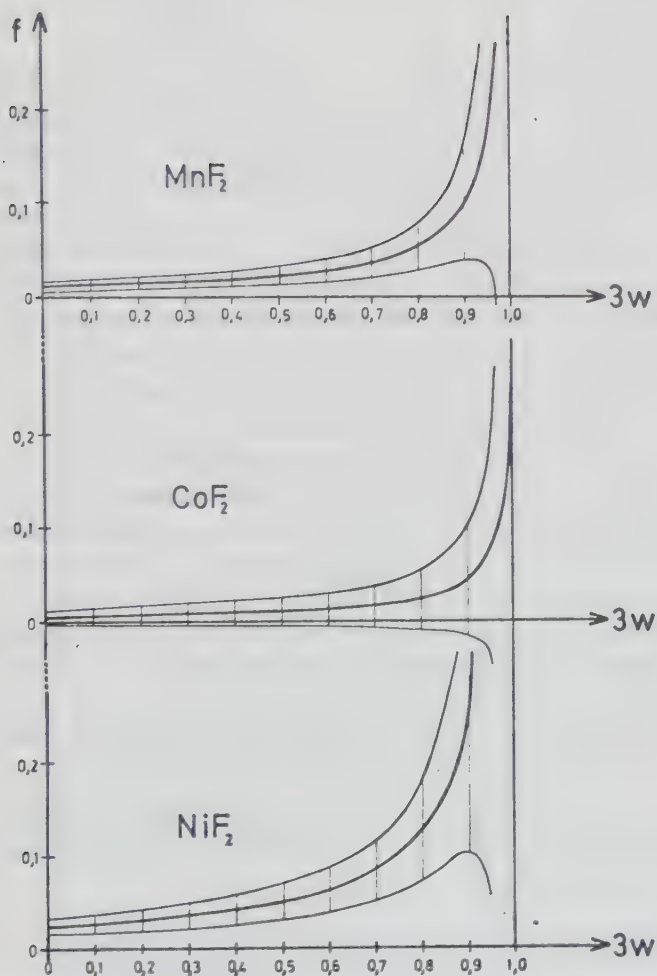


Abb. 3b: $f - w$ - Diagramme nach Gl.(8) mit Fluor-Positionierungsparameter u von Baur (vgl. Tab. 1 und 4)

die dann nur noch mit unterschiedlichen Werten für f^{eff} interpretiert werden können. Allerdings muß noch berücksichtigt werden, daß die f-Faktoren der Ungleichung (10) sich nicht nur auf die Bindungen zwischen den Fluor-2p- und Metall-3d-Orbitalen beziehen. Abweichungen von der ionischen Kugelsymmetrie der 2p-Elektronen können auch durch Bindungen mit den Metall-4s- und 4p-Orbitalen verursacht werden.^{54,73}

NMR- und ESR-Experimente an ^{19}F in Fluoriden der Übergangselemente ermöglichen über magnetische Dipol-Hyperfeinwechselwirkung die Messung von nicht abgesättigten Spins im Fluor-2p-Orbital. Während bei der elektrischen Quadrupolwechselwirkung die Abweichung der umgebenden p-Elektronen-Ladungsdichteverteilung von der Kugelsymmetrie durch den Townes- und Dailey-Faktor f ausgedrückt wird, der die Differenz der p-Elektronen-Lochdichte im p_z -Orbital (z =Molekülachse) und im p_x - und p_y -Orbital angibt (vgl. Gl.(II-20) und Tab.II-1), ermöglicht die Messung der magnetischen Dipol-Hyperfeinwechselwirkung Angaben über die Spindichtedifferenz in zwei von den drei p-Orbitalen, die durch den Spindichtefaktor $f^{\text{mag}}_{\sigma} = f^{\text{mag}}_{\sigma} - f^{\text{mag}}_{\pi}$ ausgedrückt wird. Mit den antibindenden MO-Einelektronenzustandsfunktionen der Gl.(II-21) erhält man bei oktaedrischer Ligandenanordnung für halbbesetzte E_g -Zustände $f^{\text{mag}}_{\sigma} = f_{\sigma}$ und für halbbesetzte T_{2g} -Zustände $f^{\text{mag}}_{\pi} = 2f_{\pi}$.^{54,57,80} Nicht besetzte oder vollbesetzte MO-Zustände ergeben in erster Näherung keine magnetische Dipol-Hyperfeinwechselwirkung.

In Tab. 2 und 3 sind kovalente Spindichtefaktoren für rutil Fluoride und Fluoride mit Perovskit-Struktur aufgeführt:

Substanz	$f^{\text{mag}}_{\sigma}(\text{I})$ (in %)	$f^{\text{mag}}_{\sigma}(\text{II})$ (in %)	$f^{\text{mag}}_{\pi}(\text{I})$ (in %)	$f^{\text{mag}}_{\pi}(\text{II})$ (in %)	$f^{\text{mag}}_{\pi}(\text{I})$ (in %)	$f^{\text{mag}}_{\pi}(\text{II})$ (in %)	Lit
MnF_2	$0,2 \pm 0,3$	$0,4 \pm 0,3$					77 71
Co^{2+} in MgF_2	$3,0 \pm 0,4$	$4,3 \pm 4,5$	$3,9 \pm 0,3$	$4,5 \pm 1$	$0,9 \pm 0,3$	$0,2 \pm 1$	74
NiF_2	$4,1 \pm 0,4$	$4,5 \pm 0,4$	$4,1 \pm 0,4$	$4,5 \pm 0,4$			68

Tab. 2: Kovalente Spindichtefaktoren in rutilen Fluoriden. Die Werte für MnF_2 und NiF_2 entstammen NMR-Messungen, die für Co^{2+} in MgF_2 einer ESR-Messung.

In den kubischen Perovskit-Fluoriden haben die Metall-Ionen reguläre oktaedrische Ligandenumgebung (die F-Me-Abstände sind

vergleichbar mit denen in den rutilen Fluoriden). Die nächsten Nachbarn der Fluor-Ionen sind zwei gleich entfernte gegenüberliegende Metall-Ionen, so daß nur ein kovalenter Bindungstyp

Substanz	$f^{\text{mag}}(\%)$	Meß- methode	Lit.
KMnF ₃	0,18±0,1 0,35±0,05	NMR	71 75
RbMnF ₃	0,33±0,18	NMR	72
KCoF ₃	5,7±0,3	NMR	70
Co ²⁺ in KMgF ₃	$f^{\text{mag}}=2,9\pm1,0\%$ $f^{\text{mag}}=1,9\pm1,0\%$	ESR	73
Ni ²⁺ in KMgF ₃	3,1±0,1	ESR	57
KNiF ₃	3,78±0,2	NMR	69

Tab. 3:

Kovalente Spindichtefaktoren in Fluoriden mit Perovkit-Struktur.

möglich ist. In den rutilen Fluoriden wurden dagegen für die verschieden entfernten Metall-Nachbar-Ionen (Abb.2: Bindung I und II) verschiedene Spindichtefaktoren ermittelt (Tab.2).

Für die NiF₆-Oktaeder in NiF₂ sind - wenn wir von der leichten Oktaederverzerrung absehen - der kovalente Spindichtefaktor und der Kovalenzfaktor aus der Townes- und Dailey-Theorie für den 2p-3d-Bindungsmechanismus gleich, da wegen der abgesättigten antibindenden t_{2g} -Elektronen (Tab. II-2) nur σ -Bindungen möglich sind (vgl. vorige Seite). Die Oktaederverzerrung in NiF₂ (Bindung I und II) kommt durch die beiden unterschiedlichen Spindichtefaktoren $f^{\text{mag}}(\text{I})$ und $f^{\text{mag}}(\text{II})$ (Tab.2) zum Ausdruck. In der Sprache des bond-switching-Modells, nach dem wir die Oktaederverzerrung durch den Wahrscheinlichkeitsfaktor w ausgedrückt haben, gilt nach Gl.(1) für die 2p-3d-Bindung:

$$\frac{f^{\text{mag}}(\text{I})}{f^{\text{mag}}(\text{II})} = \frac{w}{1 - 2w} \quad (11)$$

und

$$\begin{aligned} f^{\text{mag}}(\text{I}) &= 3 \cdot w \cdot f \\ f^{\text{mag}}(\text{II}) &= 3 \cdot (1 - 2w) \cdot f \end{aligned} \quad (12)$$

Mit den Werten für die Spindichtefaktoren von NiF₂ aus Tab.2 erhalten wir mit Gl.(11) und (12):

$$w = 0,32 \pm 0,02 ; \quad f = (4,2 \pm 0,5) \% \quad (13)$$

Nach Gl.(8), die zwischen w und f mit den EFG-Meß- und Rechen-
daten von NiF₂ einen funktionalen Zusammenhang angibt (vgl.Abb.3),
sind die Werte für w und f aus Gl.(13), die aus der Messung der

magnetischen Dipol-Hyperfeinwechselwirkung folgen (Tab.2), nicht verträglich. Aus Gl.(8) erhalten wir mit dem Fluor-Positionsparameter u von Stout (vgl. Abb.3a) mit $w=0,32$: $f=0,33\pm0,25$; und mit $w=0,30$: $f=0,16\pm0,09$. Umgekehrt folgt aus Gl.(8) für den Wahrscheinlichkeitsfaktor w mit $f=4,2\pm0,5$ (Gl.(13)): $w=0,19\pm0,09$. Mit u von Baur (Abb.3b) erhalten wir noch wesentlich höhere f -werte, weshalb uns der von Stout angegebene Wert für u (Tab.1 und 4) wahrscheinlicher erscheint. Der Kovalenzfaktor am Kernort des Fluors in NiF_2 ist also höher als der aus NMR-Messungen ermittelte Spindichtefaktor, wenn man nicht eine unrealistisch geringe Bindungswahrscheinlichkeit w bezüglich der Bindung I annimmt. Über die genaue Größenordnung von f können wir wegen der großen Fehler von f im f - w -Diagramm (vgl.Abb.3) keine genaueren Angaben machen. $f > f^{\text{mag}}$ könnte darauf zurückgeführt werden, daß nur Bindungen mit den Metall-3d-Orbitalen Spintransfer zu den Fluor-2p-Orbitalen ermöglichen,⁵⁴ während - wie bereits oben erwähnt - außer 2p-3d- auch 2p-4s- oder 2p-4p-Bindungen zwischen den Fluor- und Metall-Ionen-Orbitalen die Fluor-2p-Elektronendichteverteilung verändern und damit f vergrößern können. Dies wird auch gestützt durch die aus Messung und Rechnung ermittelten EFG-Daten von ZnF_2 (Tab.4), die den Schluß zulassen (vgl. η^{N} und η^{calc}), daß die p-Elektronendichteverteilung deutlich von der Kugelsymmetrie abweicht, obwohl wegen der aufgefüllten 3d-Schale keine 2p-3d-Bindung möglich ist. Da wir davon ausgehen, daß der Bindungsmechanismus in NiF_2 und damit der Kovalenzfaktor f im wesentlichen durch die 2p-3d-Bindung bestimmt wird, erwarten wir, daß $f(\text{NiF}_2) < 10\%$.

Mit $f(\text{FeF}_2) < f(\text{NiF}_2)$ (vgl. Ungleichung (10)) müssen wir nach Gl.(8) (vgl.Abb.3a) für FeF_2 einen Wert für w erwarten, der wesentlich kleiner als $1/3$ ist. Mit $f(\text{FeF}_2) = 5\%$ erhalten wir z.B.: $w(\text{FeF}_2) = 0,20\pm0,03$. w hatten wir definiert (vgl.Abb.2) als die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die kovalente Bindung mit dem nächsten Nachbarn Me_1 und Me_1' gebildet wird (Bindung I). In FeF_2 wird also die Bindung II (Abb.2) deutlich bevorzugt. Dies ist vereinbar mit der unter den rutilen Fluoriden größten Differenz der beiden Fluor-Metall-Abstände: Der Abstand F-Me(I) ist um etwa 6% größer als F-Me(II) (vgl. Tab.4).

Wegen der großen Standardabweichungen von $f(\text{MnF}_2)$ und $f(\text{CoF}_2)$ mit w im Bereich $0,8 \leq 3w \leq 1$ kann man über die kovalenten EFG-Beiträge am Fluor-Kernort in MnF_2 und CoF_2 keine Aussagen machen.

Da in NiF_2 nur σ -Bindungen möglich sind (vgl. S.45), können wir in Gl.(9) die Ionizität i durch den Kovalenzfaktor f ersetzen ($f_\sigma = 1 - i_\sigma$) und erhalten:

$$n^{\text{eff}}(1 - \gamma_\infty) = \frac{1}{1-f} \left(g_z + \frac{1}{2} f \frac{q^{\text{at}}}{v_{\text{zz}}^{\text{calc}}} \right) = \frac{2v_{\text{zz}}^{\text{N}} + f q^{\text{at}}}{2(1-f)v_{\text{zz}}^{\text{calc}}} \quad (14)$$

In Abb.4 ist die Abhängigkeit $n^{\text{eff}}(1 - \gamma_\infty)$ von f dargestellt. Nehmen wir für NiF_2 einen Kovalenzfaktor $f = f_\sigma = (7,5 \pm 2,5)\%$ an und setzen wir $n^{\text{eff}} = e^{\text{eff}}/e = 0,8^{78,79}$ so erhalten wir aus Gl.(14):

$$(1 - \gamma_\infty) = 13,1 \pm 1,3 \quad (15)$$

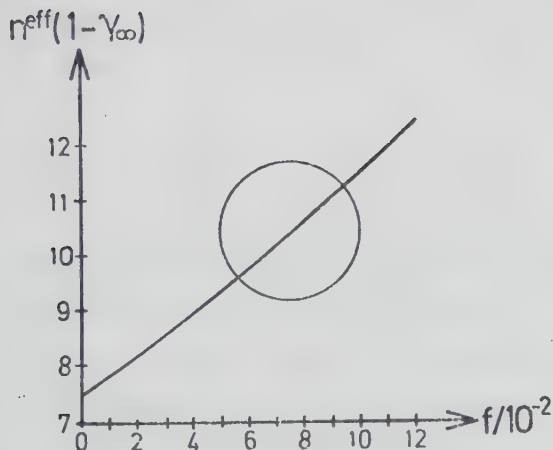


Abb.4: $n^{\text{eff}}(1 - \gamma_\infty) - f$ - Diagramm nach Gl.(14)

Substanz	u	$\frac{4\pi e^2}{10^{-8} \text{ cm}}$ Bindg. I	$\frac{2\pi e^2}{10^{-8} \text{ cm}}$ Bindg. II	$\sin^2 \frac{2\theta}{2}$	$\frac{V_{zz}}{10^{-18} \text{ cm}^3}$ N	$\frac{V_{zz}}{10^{-18} \text{ cm}^3}$ calc	η N	η calc	δ_z	δ_y	δ_x
MnF ₂	.303	2.141	2.008	.598				.632			
	.305	2.132	2.102	.603				.571		4.7(2)	7.4(1.1)
	.307	2.123	2.116	.608			.40(3)	.509	5.3(1)		
	.303	2.130	2.115	.612				.447		4.9(2)	6.5(0.9)
FeF ₂	.208	2.130	1.979	.603				.782			
	.300	2.122	1.993	.608			.47(3)	.723	5.6(1)	4.5(2)	10.7(2.4)
	.302	2.114	2.006	.613				.782			
	.304	2.053	2.019	.599				.602			
CoF ₂	.306	2.046	2.032	.604				.541		6.2(3)	7.3(1.1)
	.308	2.035	2.045	.609				.479	6.4(1)		
	.305	2.050	2.025	.601			.48(3)	.572			
	.307	2.042	2.030	.606				.510		6.3(3)	6.8(1.2)
NiF ₂	.309	2.034	2.052	.611				.448			
	.300	2.027	1.973	.579				.725			
	.302	2.018	1.986	.584				.668	6.5(3)	12.2(2.8)	
	.304	2.010	1.999	.587			.44(3)	.609	7.5(1)		
ZnF ₂	.306	2.001	2.013	.594				.549		6.7(3)	10.8(2.1)
	.301	2.051	2.002	.584				.695			
	.303	2.042	2.015	.588				.636		5.9(3)	10.6(1.8)
	.305	2.034	2.029	.593				.577	6.7(1)		
ZnF ₂	.302	2.046	2.009	.586			.43(3)	.666			
	.304	2.038	2.022	.591				.607		6.0(3)	9.8(1.6)
	.306	2.030	2.035	.596				.547			

Tab. 4: Zusammenstellung der Meß und Rechenwerte aus Gl. (6). Die oberen Meldhälften beziehen sich auf die Fluor-Positionenparameter von Baur, die unteren auf die von Stout (vgl. Tab. 1). V_{zz}^M wurde aus den gemessenen Quadrupolwechselwirkungsfrequenzen ω_Q und dem Kernquadrupolmoment $Q/2(2I+1) = -0.12$ b ermittelt. V_{zz}^{calc} und η^{calc} wurden nach dem Punktladungsmodell berechnet (vgl. Anhang A). δ_i in den letzten drei Spalten ist die Abkürzung für: $\delta_i = |V_{ii}|/|V_{ii}^{\text{calc}}|$.

2. Die pseudorutilen Fluoride CrF_2 und CuF_2

Gegenüber den rutilen Fluorverbindungen kristallisieren CrF_2 und CuF_2 mit monokliner Verzerrung. Damit ist eine relativ starke tetragonale Streckung der MeF_6 -Oktaeder verbunden - im Gegensatz zu den rutilen Fluoriden, in denen die MeF_6 -Oktaeder leicht gestaucht sind. Jedes Fluor-Ion ist von drei Metall-Ionen

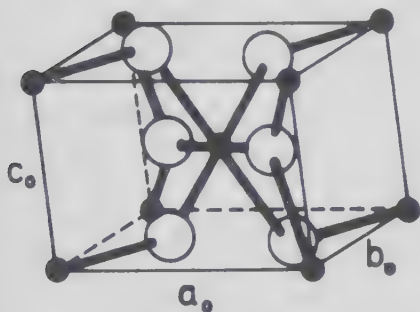


Abb.5: Elementarzelle der gestörten Rutil-Struktur. Die offenen Kreise bezeichnen die Fluor-Ionen

umgeben, die nahezu in einer Ebene liegen, von denen das eine einen um etwa 20% größeren Abstand zum Anion hat verglichen mit den beiden anderen Metall-Ionen, die etwa gleich weit vom Fluor-Ion entfernt sind.

Die monokline Einheitszelle (Abb.5) gehört zur Raumgruppe $P_{21/n}(C_{2h}^5)$ und enthält zwei MeF_2 - Moleküle, die folgende Positionen einnehmen:^{60,62}

$$\text{Me}^{2+}: (2a) \quad \bar{1} \quad (0,0,0); (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

$$\text{F}^- : (4e) \quad 1 \quad \pm((u,u,w); (\frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}+w))$$

Die Fluor-Gitterplätze enthalten kein Symmetrieelement, die Metall-Gitterplätze sind Inversionszentrum.

Substanz	$\frac{a_0}{10^{-8} \text{ cm}}$	$\frac{b_0}{10^{-8} \text{ cm}}$	$\frac{c_0}{10^{-8} \text{ cm}}$	β	u	w
CrF_2	4,732	4,718	3,505	$96,52^\circ$	0,297	0,044
CuF_2	4,59	4,54	3,32	$96,67^\circ$	0,300	0,044

Tab.5: Gitterkonstanten und Fluor-Positionsparameter von CrF_2 und CuF_2

Der Gitteranteil (V_{ij}^{calc}) des EFG wurde berechnet in einem rechtwinkligen (x_1, x_2, x_3) -System, dessen x_1 - und x_3 -Achsen mit der c- bzw. b-Achse des Kristalls (Abb.5) zusammenfallen. Die x_2 -Achse liegt dann in der a-c-Ebene und bildet einen

Winkel $\xi = \beta - \pi/2$ mit der a-Achse (vgl. Abb. 6). Die Rechnungen nach dem Punktladungsmodell (Tab. 6) ergaben Asymmetrieparameter η^{calc} , deren Werte sich nur wenig von den gemessenen Asymmetrieparametern am Kernort des Fluors $\eta^N \approx 1,00(3)$ für CrF_2 und CuF_2 unterscheiden, aber doch noch signifikant zu niedrig sind. Nach dem kombinierten ionisch-kovalenten Bindungsmodell müßte dieser Unterschied auf kovalente Bindungsanteile

Substanz	$\frac{(v_{ij}^{\text{calc}})}{10^{16} \text{V/cm}^2}$	η^{calc}	η^N	$\frac{ v_{zz}^N }{10^{18} \text{V/cm}^2}$
CrF_2	$\begin{pmatrix} 0,39 & 1,58 & 1,88 \\ 1,58 & -0,25 & 7,22 \\ 1,88 & 7,22 & -3,14 \end{pmatrix}$	0,895	1,00(3)	0,45(1)
CuF_2	$\begin{pmatrix} 0,83 & 1,88 & 2,19 \\ 1,88 & -0,41 & 7,99 \\ 2,19 & 7,99 & 0,42 \end{pmatrix}$	0,948	1,00(3)	0,66(1)

Tab. 6: Zusammenstellung der EFG-Rechenwerte nach dem Punktladungsmodell und der EFG-Meßdaten am Kernort von ^{19}F für CrF_2 und CuF_2 . (v_{ij}^{calc}) bezieht sich auf das oben festgelegte (x_1, x_2, x_3)-Achsensystem; $|v_{zz}^N|$ wurde aus der von Richter gemessenen Quadrupolwechselwirkungsfrequenz ω_Q ermittelt (vgl. Tab. 4).

gemäß Gl. (II-24) und (II-26) zurückzuführen sein. Die drei EFG-Tensoren (v_{ij}^N), (v_{ij}^{calc}) und (v_{ij}^{kov}) der Gl. (II-26) beziehen wir auf das oben festgelegte (x_1, x_2, x_3)-System, in dem wir (v_{ij}^{calc}) berechnet haben. Da wir aus der Messung nur die Beträge der Hauptachsenkomponenten von (v_{ij}^N), nicht aber die Raumrichtungen von den Hauptachsen erhalten, formen wir Gl. (II-26) folgendermaßen um:

$$\frac{h}{f} (v_{ij}^N) = (v_{ij}^{\text{calc}}) + h (v_{ij}^{\text{at}}) \equiv (v_{ij}') \quad (16)$$

$$\text{mit } h = f / (\ln^{\text{eff}}(1 - f_{\infty}))$$

$$\text{und } (v_{ij}^{\text{at}}) = (1/f) (v_{ij}^{\text{kov}}).$$

Die beiden Tensoren (v_{ij}^{kov}) und (v_{ij}^{at}) folgen aus dem bond-switching-Modell (vgl. S. 35).

Sind die Tensoren (v_{ij}^{calc}) und (v_{ij}^{at}) bekannt, kann man durch Variation von h diejenigen h -Werte ermitteln, für die der Asymmetrieparameter η' des EFG (v_{ij}') aus Gl. (16) besser ver-

träglich ist mit dem am Fluor-Kernort gemessenen Asymmetrieparameter η^N .

Nach dem bond-switching-Modell (vgl. S.35) erhalten wir $(V_{ij}^{kov}) = f \cdot (V_{ij}^{at})$ aus den drei axialsymmetrischen EFGs $q^{kov}(k) = w_k \cdot f \cdot q^{at}$ ($k=1,2,3$ bezeichnet die nächsten Nachbarn), deren Symmetrieachsen die Molekülachsen mit den nächsten Nachbarn sind. w_k ist die Wahrscheinlichkeit, daß die kovalente Bindung mit dem nächsten Nachbarn k gebildet wird ($\sum_k w_k = 1$). Nach unserem Befund im letzten Abschnitt, daß im rutilen FeF_2 die kovalente Bindung mit dem um etwa 6% näheren nächsten Nachbarn deutlich bevorzugt wird (vgl. S.46), ist es wohl gerechtfertigt, in CrF_2 und CuF_2 den kovalenten Anteil zum EFG, der mit dem um etwa 20% weiter entfernten Nachbar-Atom verknüpft ist, zu vernachlässigen. Da die beiden näheren nächsten Nachbarn Me_1 und Me_2 (nach Abb.7) etwa gleich weit entfernt sind, nehmen wir bezüglich Me_1 und Me_2 gleiche kovalente Bindungswahrscheinlichkeit an und erhalten:

$$q^{kov}(1) = q^{kov}(2) = \frac{1}{2} f q^{at} . \quad (17)$$

(V_{ij}^{kov}) und (V_{ij}^{at}) haben dann folgende Hauptachsenrichtungen:

- die Verbindungsrichtung $\overline{Me_1 Me_2}$;
- die Richtung der Senkrechten zur Verbindungslinie $\overline{Me_1 Me_2}$ durch F und
- die Richtung der Senkrechten zu a) und b).

Sie seien in dieser Reihenfolge die Richtungen eines (ξ_1, ξ_2, ξ_3) -Achsensystems.

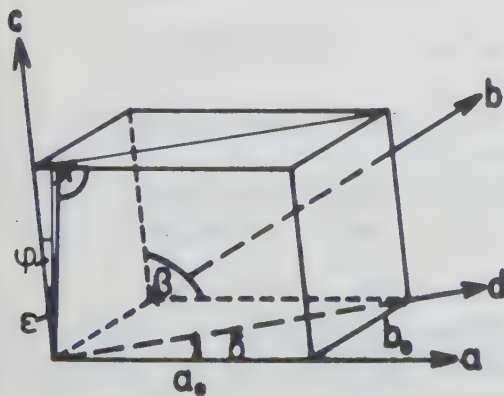


Abb.6: Achsen der pseudorutilen Elementarzelle.

$$\xi = \beta - \pi/2$$

$$\varphi = \angle(c, d) - \pi/2$$

Aus Abb.6 entnehmen wir:

$$\sin \varphi = \sin \vartheta \cos \delta = \frac{a_0}{(a_0^2 + b_0^2)^{1/2}} \sin(\beta - \frac{\pi}{2}) . \quad (18)$$

Daraus folgt für φ mit den Gitterkonstanten aus Tab.5:

$$\varphi(\text{CrF}_2) = 4,60^\circ; \quad \varphi(\text{CuF}_2) = 4,74^\circ . \quad (19)$$

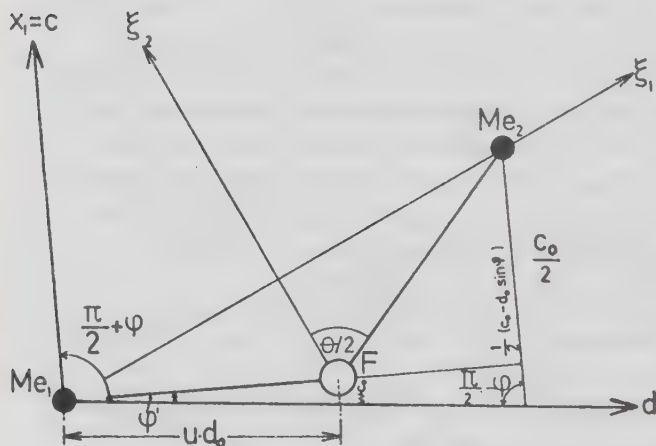


Abb.7: c-d-Ebene aus Abb.6. $d_0 = (a_0 + b_0)^{1/2}$; ξ_1 und ξ_2 sind die Richtungen zweier Hauptachsen des kovalenten MFG.

Der Winkel φ' zwischen $\overline{\text{Me}_1\text{F}}$ und d (vgl. Abb.7) ergibt sich zu:

$$\varphi'(\text{CrF}_2) = 4,47^\circ; \quad \varphi'(\text{CuF}_2) = 4,33^\circ . \quad (20)$$

Wir können also $\varphi' \approx \varphi$ setzen. Das bedeutet, daß $\overline{\text{Me}_1\text{F}}$ senkrecht zur c-Achse liegt.

Des Weiteren erhalten wir mit den Kristallgrößen aus Tab.5:

$$\begin{array}{ll} \text{CrF}_2: & \overline{\text{Me}_1\text{F}} = 1,98 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \\ & \overline{\text{Me}_2\text{F}} = 2,01 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \\ & \theta = 131,8^\circ \\ & \overline{\text{Me}_1\text{F}} = 1,93 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \\ \text{CuF}_2: & \overline{\text{Me}_2\text{F}} = 1,92 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \\ & \theta = 132,4^\circ \end{array} \quad (21)$$

Zur Bestimmung der Richtungskosinusmatrix zwischen dem (ξ_1, ξ_2, ξ_3) und dem (x_1, x_2, x_3) - System, die wir benötigen, um (V_{ij}^{kov}) im (x_1, x_2, x_3) - System auszudrücken, betrachten wir den Gitter-

punkt Me_2 im (x_1, x_2, x_3) -System (Abb.8). Er hat dort die Koordinaten: $1/2 (c_0 - a_0 \cdot \sin \xi, a_0 \cdot \cos \xi, b_0)$. Durch Division des Betrages $Me_1 Me_2$ erhalten wir für den Einheitsvektor in ξ_1 -Richtung:

$$\vec{e}_{\xi_1} = \begin{cases} (0,407; 0,645; 0,647) & \text{für } CrF_2 \\ (0,397; 0,650; 0,648) & \text{für } CuF_2 \end{cases} \quad (22)$$

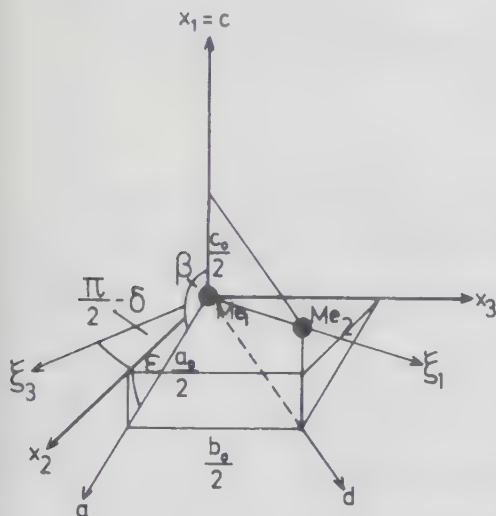


Abb.8: Zur Bestimmung der Richtungskosinus $\cos(x_i, \xi_i)$.

Die ξ_3 -Achse liegt in der x_2 - x_3 -Ebene und bildet den Winkel $(\frac{\pi}{2} - \delta)$ mit der x_2 -Achse. Wegen $\sin \delta = b_0 / (a_0^2 \cos^2 \xi + b_0^2)^{1/2}$ folgt für den Einheitsvektor in ξ_3 -Richtung:

$$\vec{e}_{\xi_3} = (0, \sin \delta, -\cos \delta) = \begin{cases} (0; 0,708; -0,706) & \text{f. } CrF_2 \\ (0; 0,706; -0,708) & \text{f. } CuF_2 \end{cases} \quad (23)$$

Da die Komponenten eines Einheitsvektors die Richtungskosinus bezüglich der Achsen angeben, erhalten wir mit $\vec{e}_{\xi_2} = \vec{e}_{\xi_3} \times \vec{e}_{\xi_1}$ die Richtungskosinusmatrix (a_{ik}) zwischen dem (ξ_1, ξ_2, ξ_3) - und dem (x_1, x_2, x_3) -System:

$$CrF_2: (a_{ik}) = \begin{pmatrix} 0,407 & 0,645 & 0,647 \\ 0,913 & -0,288 & -0,288 \\ 0 & 0,708 & -0,706 \end{pmatrix} \quad (24a)$$

$$\text{CuF}_2: (a_{ik}) = \begin{pmatrix} 0,397 & 0,650 & 0,643 \\ 0,915 & -0,288 & -0,288 \\ 0 & 0,756 & -0,708 \end{pmatrix} \quad (24b)$$

Nach Gl.(A-4) erhalten wir für die Hauptachsen des kovalenten EFG (vgl. auch Gl.(4) und (3) mit $w=1/2$):

$$V_{\xi_1\xi_1}^{\text{kov}} = \frac{1}{2} f q^{\text{at}} (3\sin^2\theta/2 - 1) = f q^{\text{at}} \cdot \begin{cases} 0,750 \text{ f. CrF}_2 \\ 0,756 \text{ f. CuF}_2 \end{cases} \quad (25)$$

$$V_{\xi_1\xi_2}^{\text{kov}} = \frac{1}{2} f q^{\text{at}} (3\cos^2\theta/2 - 1) = f q^{\text{at}} \cdot \begin{cases} -0,250 \text{ f. CrF}_2 \\ -0,256 \text{ f. CuF}_2 \end{cases}$$

$$V_{\xi_3\xi_3}^{\text{kov}} = -\frac{1}{2} f q^{\text{at}}$$

Die Transformation der Hauptachsen $V_{\xi_i\xi_i}^{\text{kov}}$ in das (x_1, x_2, x_3) -System gemäß

$$V_{ij}^{\text{kov}} = f \cdot V_{ij}^{\text{at}} = f \sum_{k=1}^3 a_{ik} a_{jk} V_{\xi_k\xi_k}^{\text{at}}$$

$$(V_{\xi_k\xi_k}^{\text{kov}} = f \cdot V_{\xi_k\xi_k}^{\text{at}})$$

(vgl. Gl.(A-4)) ergibt mit $q^{\text{at}} = -5,11 \cdot 10^{18} \text{ V/cm}^2$:

$$\text{CrF}_2: (V_{ij}^{\text{at}}) = \begin{pmatrix} 0,430 & -1,339 & -1,342 \\ -1,339 & -0,206 & -2,765 \\ -1,342 & -2,765 & -0,224 \end{pmatrix} \cdot 10^{18} \text{ V/cm}^2 \quad (26)$$

$$\text{CuF}_2: (V_{ij}^{\text{at}}) = \begin{pmatrix} 0,480 & -1,339 & -1,336 \\ -1,339 & -0,250 & -2,790 \\ -1,336 & -2,790 & -0,233 \end{pmatrix} \cdot 10^{18} \text{ V/cm}^2$$

Damit liegen nun die Tensoren (V_{ij}^{calc}) und (V_{ij}^{at}) im gleichen Achsensystem vor, und wir können gemäß Gl.(16) den kovalenten Anteil zum EFG am Fluor-Kernort bestimmen, indem wir durch Variation des Parameters h ein η' suchen, das mit η^N übereinstimmt. In Abb.9 sind η' , $|V_{zz}'|$ und $|V_{yy}'|$ in Abhängigkeit von h dargestellt. Mit den darin angegebenen Fehlern, die aus den Reflexen von η^N abgeleitet sind, erhalten wir mit den Meßwerten aus Tab.6:

$$\frac{V_{zz}^N}{V_{zz}} = \frac{f}{h} = i n^{\text{eff}} (1 - \gamma_\infty) = \begin{cases} \frac{0,45(1)}{0,066(3)} = 6,8(4) \text{ f. CrF}_2 \\ \frac{0,66(1)}{0,080(3)} = 8,3(4) \text{ f. CuF}_2 \end{cases} \quad (27a)$$

Die angegebenen Fehler beziehen sich nur auf die Meßgenauigkeit von η^N und $|V_{zz}^N|$, nicht auf mögliche Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Gitterkonstanten und Fluor-Konzentrationsparameter.

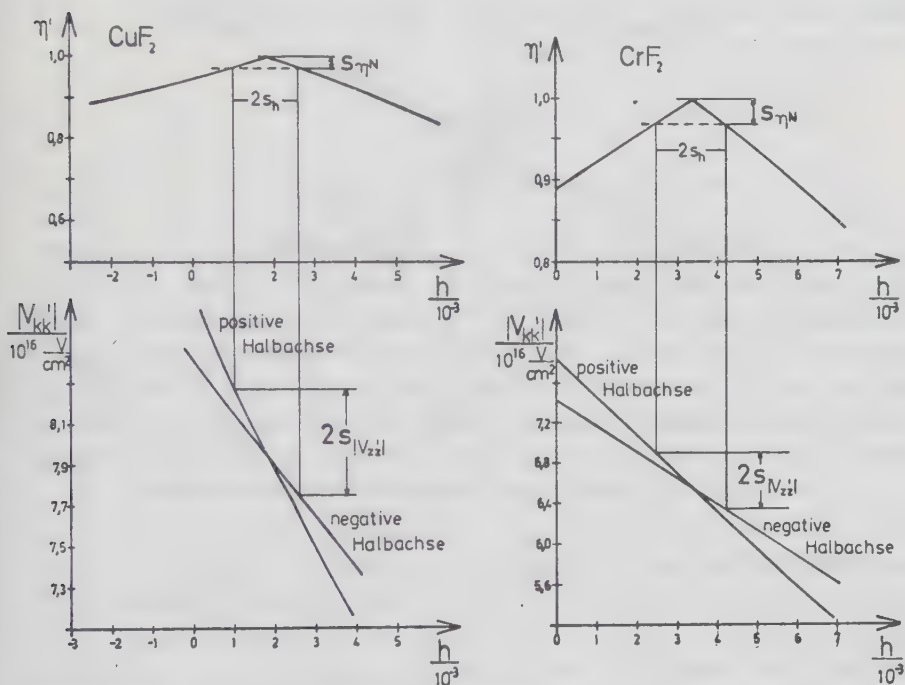


Abb.9: η' , $|V_{KK'}|$ und $|V_{zz}'|$ in Abhängigkeit von h nach Gl.(16). S_{η^N} ist der η^N Meßfehler, mit dem η^N behaftet ist, $s_{|V_{zz}'|}$ und s_h die daraus resultierenden Fehler von $|V_{zz}'|$ und h .

Da $\eta^N \approx 1$, also $V_{zz}^N \approx -V_{xx}^N$, und V_{zz}^N nur dem Betrag nach aus der Messung bestimmt werden kann, kann nicht entschieden werden, ob V_{zz}^N die positive oder negative Hauptachsenkomponente ist (vgl. Abb.9)

Der Kovalenzfaktor f ergibt sich aus Gl.(26) mit den h -werten aus Abb.9 zu:

$$f = h \cdot i \cdot n^{\text{eff}} (1 - f_{\text{co}}) = \begin{cases} 2,3(6)\% & \text{für } \text{CrF}_2 \\ 1,5(4)\% & \text{für } \text{CuF}_2. \end{cases} \quad (27b)$$

3. Fluoride der ersten Übergangsmetallreihe mit VF_3 -Struktur

Zu diesen Fluoriden gehören die Verbindungen TiF_3 , VF_3 , CrF_3 , FeF_3 und CoF_3 . Ihre Symmetrieelemente werden durch die Raumgruppe D_{3d}^6 ($R\bar{3}c$) beschrieben. In der rhombischen Elementarzelle, die zwei Formeleinheiten enthält, werden folgende Positionen besetzt: ^{61,62}

$$Me^{3+}: (2b) \quad 3 \quad (0,0,0); (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

$$F^- : (6e) \quad 2 \quad \pm((u, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{4}); (\frac{1}{2}-u, \frac{1}{4}, u); (\frac{1}{4}, u, \frac{1}{2}-u))$$

Die Metall-Lage (2b) enthält eine 3-zählige Inversionsachse, die Fluor-Lage (6e) eine 2-zählige Drehachse. In Tab.7 sind die Gitterkonstanten und Fluor-Positionsparameter aufgeführt. Die räumliche Anordnung der Kristallbausteine in der Elementarzelle ist der Abb.10 zu entnehmen: Jedes Metall-Ion ist durch ein nahezu reguläres Fluor-Oktaeder umgeben. Die Abweichung von einem regulären MeF_6 -Oktaeder kann der Abweichung des Winkels $\delta = \angle(F-Me_1-F')$ zwischen zwei benachbarten Fluor-Metall-Bindungen (Abb.10) von 90° entnommen werden (siehe Tab.7).

Jedes Fluor-Ion hat als nächste Nachbarn zwei gleich weit entfernte Metall-Ionen, die mit dem Fluor-Ion einen Winkel von etwa 150° bilden (genaue Werte siehe Tab.7). Diese beiden Nachbarn sind nach dem kombinierten ionisch-kovalenten Bindungsmodell Ursache für einen kovalenten EFG (V_{ij}^{kov}) am Kernort des Fluors. Nach dem bond-switching-Modell ist die Wahrscheinlichkeit, eine kovalente Bindung mit einem der nächsten Nachbarn einzugehen, für beide Nachbarn gleich. Zur Bestimmung des kovalenten EFG (V_{ij}^{kov}) und dessen Hauptachsenrichtungen, die durch die 2-zählige Drehachse durch ein Fluor-Ion und die Verbindungslinie zwischen den beiden nächsten Nachbarn festgelegt sind, benötigen wir den Winkel $\theta = \angle(Me_1-F-Me_2)$ (Abb.10 und Abb.13; vgl. auch Bindung I bei den rutilen Fluoriden).

Betrachten wir zunächst das in Abb.10 mit F gekennzeichnete Fluor-Ion mit den Koordinaten $(u, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{4})$ im trigonalen (a_1, a_2, a_3) -System. Die a_3 -Komponente ist das arithmetische Mittel der a_3 -Komponenten von Me_1 und Me_2 . Somit ist die Verbindungslinie ζ von F zum Mittelpunkt der Strecke $\overline{Me_1Me_2}$ - das ist die durch F gehende 2-zählige Drehachse - eine Parallele zur

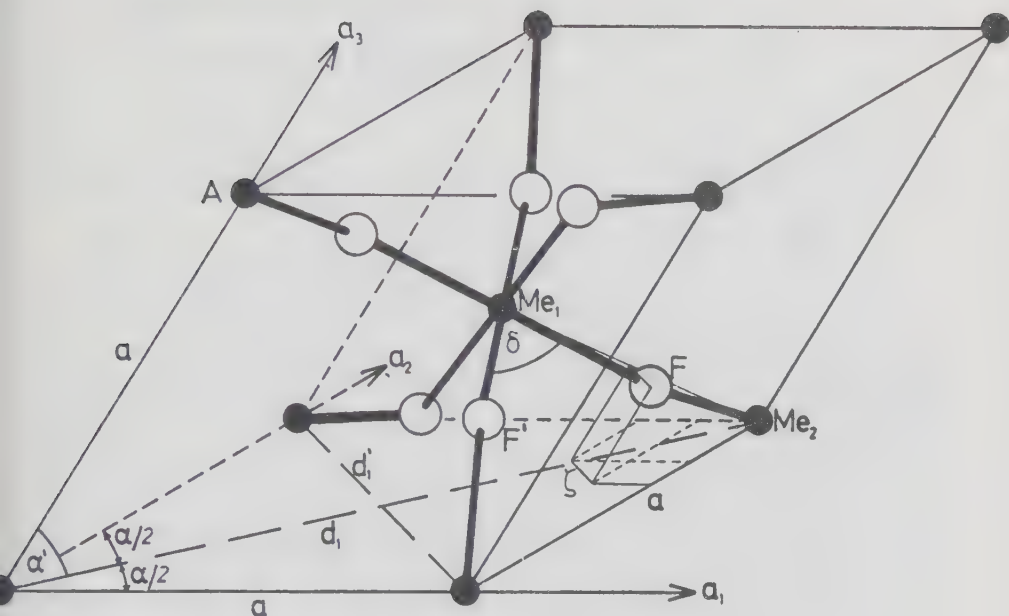


Abb.10: Elementarzelle der VF_3 -Struktur

zur kürzeren Diagonalen d_1' der Grundflächenraute in der a_1 - a_2 -Ebene (Abb.10). Nach Abb.11 erhalten wir für ζ :

$$\zeta = 2a \left(\frac{1}{4} + u \right) \sin \frac{\alpha}{2} . \quad (28)$$

d_1 sei die längere Diagonale der Grundflächenraute (Abb.10). Sie ergibt sich zu:

$$d_1 = 2a \cos \frac{\alpha}{2} . \quad (29)$$

Für den Winkel α' zwischen der a_3 - und der d_1 -Richtung gilt nach Abb.12:

$$\cos \alpha' = \frac{\cos \alpha}{\cos \frac{\alpha}{2}} . \quad (30)$$

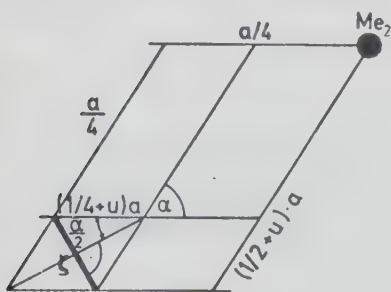


Abb.11: Ausschnitt aus der a_1 - a_2 -Ebene der Abb.10; (u ist negativ - s.Tab.7)

Der Abstand der beiden zu F benachbarten Metall-Ionen $\overline{\text{Me}_1\text{Me}_2}$ ist die Hälfte der Raumdiagonalen $d_2 = \overline{\text{A}\text{Me}_2}$ (Abb.10 und 12).

mit Gl.(29),(30) und mit Hilfe des Kosinussatzes wird d_2 zu:

$$d_2 = (a^2 + d_1^2 - 2ad_1 \cos \alpha')^{1/2} = a \cdot (1 + 4 \sin^2 \frac{\alpha}{2})^{1/2}. \quad (31)$$

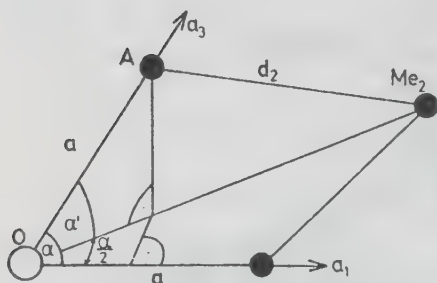


Abb.12: Ausschnitt aus Abb.10

Mit Gl.(31) und (28) gilt dann für den Winkel $\theta/2$ (Abb.13):

$$\tan \frac{\theta}{2} = \frac{d_2}{4y} = \frac{1}{2+8u} \left(\frac{1}{\sin^2 \frac{\alpha}{2}} + 4 \right)^{1/2}. \quad (32)$$

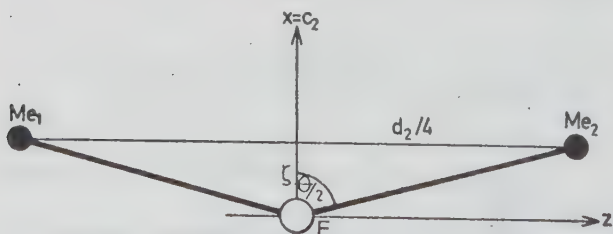


Abb.13: Die nächsten Fluor-Nachbarn Me_1 und Me_2 (nach Abb.10)

Da $\theta/2 \gtrsim 70^\circ$ (siehe Tab.7), liegt die betragsmäßig größte Hauptachsenkomponente v_{zz}^{kov} des kovalenten EFG in Richtung der Raumdiagonalen d_2 . Für die drei Hauptachsenkomponenten gilt (vgl. Gl.(3),(4),(25) und Gl.(A-4)):

$$\begin{aligned} v_{zz}^{kov} &= \frac{1}{2} f \cdot q^{at} (3 \sin^2 \frac{\theta}{2} - 1) \\ v_{xx}^{kov} &= \frac{1}{2} f \cdot q^{at} (3 \cos^2 \frac{\theta}{2} - 1) \\ v_{yy}^{kov} &= -\frac{1}{2} f \cdot q^{at} \end{aligned} \quad (33)$$

Daraus folgt für den kovalenten Asymmetrieparameter η^{kov} :

$$\eta^{\text{kov}} = \frac{3 \cos^2 \frac{\theta}{2}}{3 \sin^2 \frac{\theta}{2} - 1} \quad (34)$$

Der Vollständigkeit halber wird noch der nächste Fluor-Metall-Abstand $\overline{\text{F-Me}}$ angegeben. Er folgt aus Gl.(28) und (31) und Abb.11:

$$\overline{\text{F-Me}} = a \left\{ \frac{1}{16} + \left[\left(\frac{1}{2} + 2u^2 \right) + \frac{1}{4} \right] \sin^2 \frac{\alpha}{2} \right\}^{1/2} \quad (35)$$

Die Werte für $\theta/2$, η^{kov} und $\overline{\text{F-Me}}$ sind in Tab. 7 aufgeführt. Der nach dem Punktladungsmodell berechnete EFG (v_{ij}^{calc}) liefert η^{calc} -Werte, die mit den kovalenten Asymmetrieparametern η^{kov} sehr gut übereinstimmen (Tab.7). Da außerdem die beiden EFGs (v_{ij}^{kov}) und (v_{ij}^{calc}) mit der 2-zähligen Drehachse (Abb.13) eine gemeinsame Hauptachse haben (vgl. Anhang A), ist es naheliegend, daß (v_{ij}^{calc}) und (v_{ij}^{kov}) das gleiche Hauptachsensystem haben. Um dies zu prüfen, haben wir die Richtungskosinus der Hauptachsen von (v_{ij}^{kov}) bezüglich der Achsen x_1 , x_2 und x_3 ($x_1 \parallel a_1$; $x_2 \perp x_1$ in a_1 - a_2 -Ebene), in denen (v_{ij}^{calc}) berechnet wurde, bestimmt und mit den Richtungskosinus der Hauptachsen von (v_{ij}^{calc}) bezüglich (x_1, x_2, x_3) verglichen. Die Richtungskosinus ergeben sich aus den Einheitsvektoren in Richtung d_1' (x-Achse) und d_2 (z-Achse) - vgl. Abb.10 und 13 -, wenn man das orthogonale (x_1, x_2, x_3)-Achsensystem in Me_2 legt, zu:

$$\begin{aligned} \vec{e}_x &= (-\sin \frac{\alpha}{2}, \cos \frac{\alpha}{2}, 0) \\ \vec{e}_z &= (-1, -\tan \frac{\alpha}{2}, \sqrt{1 - \frac{\cos^2 \alpha}{\cos^2 \frac{\alpha}{2}}}) \cdot (1 + 4 \sin^2 \frac{\alpha}{2})^{-1/2} \\ \vec{e}_y &= \vec{e}_z \times \vec{e}_x = (-\sqrt{\cos^2 \frac{\alpha}{2} - \cos^2 \alpha}, -\tan \frac{\alpha}{2} \sqrt{\cos^2 \frac{\alpha}{2} - \cos^2 \alpha}, -\frac{1}{\cos \frac{\alpha}{2}}) \\ &\quad \cdot (1 + 4 \sin^2 \frac{\alpha}{2})^{-1/2} \end{aligned} \quad (36)$$

Bis auf Rundungsfehler konnten wir Übereinstimmung zwischen den Hauptachsenrichtungen von (v_{ij}^{calc}) und (v_{ij}^{kov}) registrieren. Nach unserem kombinierten ionisch-kovalenten Bindungsmodell erwarten wir demnach, daß der EFG (v_{ij}^{N}) am Kernort des Fluors ebenfalls das gleiche Hauptachsensystem hat wie (v_{ij}^{kov}) und (v_{ij}^{calc}) und daß η^{N} mit η^{calc} und η^{kov} übereinstimmt.

Letzteres ist tatsächlich der Fall mit Ausnahme vielleicht von CrF_3 , dessen η^N -Wert verglichen mit η^{calc} und η^{kov} etwas zu hoch ist.

Für die EFG-Hauptachsen ((x,y,z)-System - vgl. Abb.13) gilt nach Gl.(II-26):

$$V_{kk}^N = i \cdot n^{\text{eff}} (1 - \gamma_\infty) V_{kk}^{\text{calc}} + V_{kk}^{\text{kov}} \quad (37)$$

(k = x, y, z)

Die drei Gleichungen (37) sind wegen der übereinstimmenden Hauptachsen von (V_{ij}^N) , (V_{ij}^{calc}) und (V_{ij}^{kov}) und Asymmetrieparameter $\eta^N \approx \eta^{\text{calc}} = \eta^{\text{kov}}$ linear abhängig. Wir können also, wenn wir uns auf eine Richtung beziehen, aus den beiden anderen Gleichungen keine zusätzliche Information gewinnen. Vernünftigerweise beziehen wir uns auf die z-Achse, um von den Meßfehlern von η^N unabhängig zu sein (dies ist ja gleichbedeutend mit unserer Gleichsetzung von η^N mit η^{calc} und η^{kov}). Für die betragsmäßig größten Hauptachsenkomponenten gilt nach Gl.(33) und (37):

$$i \cdot n^{\text{eff}} (1 - \gamma_\infty) = \frac{V_{zz}^N}{V_{zz}^{\text{calc}}} + f \cdot \frac{1}{2} (3 \sin^2 \frac{\theta}{2} - 1) \frac{|q^{\text{at}}|}{V_{zz}^{\text{calc}}} \quad (38)$$

V_{zz}^N kann aus dem Experiment nur dem Betrage nach bestimmt werden. Wenn wir annehmen, daß $f < 20\%$ und $10 \leq (1 - \gamma_\infty) \leq 15$ (vgl. Abschnitt 1.), ist Gl.(38) wegen $3,4 < |V_{zz}^N/V_{zz}^{\text{calc}}| < 5$

und $23 < \frac{V_{zz}^{\text{kov}}}{f \cdot V_{zz}^{\text{calc}}} < 27$ (Tab.7) nur sinnvoll, wenn V_{zz}^N und V_{zz}^{calc} das gleiche Vorzeichen haben, also positiv sind (vgl.Tab.7).

Wie eingangs erwähnt, bilden die Fluor- und Metall-Ionen nahezu reguläre MeF_6 -Oktaeder. Die Abweichung vom regulären Oktaederwinkel $\delta = 90^\circ$ (Abb.10) ist kleiner als $0,3^\circ$ (Tab.7)^{*)}, so daß wir in der oktaedrischen Ligandenfeldnäherung für Bindungen zwischen dem Me-3d-Orbital und den F-2p-Orbitalen die Werte der Kovalenzfaktoren für die einzelnen Me-III-Fluoride mit VF_3 -Struktur je nach Besetzung der E_g - bzw T_{2g} -Zustände im antibindenden MO-Zustand der Größe nach angeben können (siehe Zusammenfassung S.64).

^{*)} δ wurde berechnet durch Bildung des Skalarproduktes der beiden Vektoren $\vec{FMe}$ und $\vec{F'Me}$ (Abb.10). Danach gilt:
 $\cos \delta = (\frac{7}{2} + 4u(1 + 2u)) \cdot \sin^2 \frac{\alpha}{2} - \frac{1}{4}$

Substanz	$\frac{ V_{zz} }{10} \frac{\text{V}}{\text{cm}^2}$	$\frac{V_{zz} \text{ calc}}{10} \frac{\text{V}}{\text{cm}^2}$	η^N	η^{calc}	η^{kov}	$\frac{\theta}{2}$	$\frac{V_{zz} \text{ kov}}{f V_{zz} \text{ calc}}$	$\frac{V_{zz}^N}{V_{zz} \text{ calc}}$	$\frac{a}{10^{-8} \text{ cm}}$	α	-u	$\frac{\text{Me-F}}{10^{-8} \text{ cm}}$	δ
CoF ₃	.98	.17(6)	0	.11(2)	.12(2)	74.6°	23.2(2)	5.0	5.279	57.0°	.15(1)	1.89	90.2°
FeF ₃	.80(1)	.193(3)	.10(5)	.09(1)	.03(1)	76.4°	24.3(1)	4.5	5.362	58.0°	.164(3)	1.92	90.1°
CrF ₃	.95	.130	.24	.15	.16	72.6°	23.3	5.0	5.2643	56.6°	.136	1.90	90.1°
VF ₃	.78(1)	.181(3)	.11(5)	.13(2)	.13(2)	73.8°	24.9(1)	4.3	5.373	57.5°	.145(5)	1.94	89.9°
TiF ₃	.62(1)	.184(5)	.08(5)	.05(2)	.05(2)	79.4°	26.3(2)	3.4	5.519	58.9°	.183(10)	1.97	90.0°

Tab.7: Kristall- und EFG-Daten von Fluoriden mit VF₃-Struktur. η^N ist der gemessene Asymmetrieparameter am Fluor-Kernort, $|V_{zz}^N|$ wurde aus der gemessene Quadrupolwechselwirkungsfrequenz ω_Q bestimmt. V_{zz}^{calc} und η^{calc} wurden nach dem Punktladungsmodell, η^{kov} nach Gl.(34), $\theta/2$ nach Gl.(32), der nächste Fluor-Metall-Abstand nach Gl.(35) und der Oktaederwinkel δ nach Fußnote auf S.60 berechnet.

Für die Tabelle wurden auch unveröffentlichte Messwerte von F.W. Richter herangezogen. An CoF₃ und CrF₃ wurde jeweils nur eine Messung durchgeführt, so daß für diese beiden Substanzen kein Meßfehler angegeben werden konnte.

Zusammenfassung

In den letzten drei Abschnitten haben wir versucht, mit Hilfe des im II. Kapitel vorgestellten kombinierten ionisch-kovalenten Bindungsmodells (vgl. Gl.(II-26), S. 36) die am Kernort des Fluors in kristallinen Fluoriden der ersten Übergangsmetallreihe gemessenen EFGs zu interpretieren.

Der EFG (V_{ij}^N) am Fluor-Kernort setzt sich nach Gl.(II-26) additiv zusammen aus dem ionischen EFG $i \cdot n^{\text{eff}} (1 - \gamma_{\infty}) (V_{ij}^{\text{calc}}) - (V_{ij}^{\text{calc}})$ wurde nach dem Punktladungsmodell berechnet; $n^{\text{eff}} = e^{\text{eff}}/e$ ist die effektive Ladungszahl der Umgebungslionen - und dem kovalenten EFG (V_{ij}^{kov}), der nach Gl.(II-24) durch den Kovalenzfaktor f und die Wahrscheinlichkeitsfaktoren w_k bestimmt wird. Wegen der Gültigkeit der Laplace-Gleichung $\Delta V = 0$ ist (V_{ij}^N) in seinem Hauptachsensystem durch zwei Bestimmungsstücke (durch zwei Hauptachsenkomponenten bzw. durch den Asymmetrieparameter η^{ii} und eine Hauptachsenkomponente - vgl. S. 6) vollständig charakterisiert.

Anhaltspunkte für die Gültigkeit unseres Modells in Gl.(II-26) lieferten uns die EFG-Daten der Fluoride mit VF_3 -Struktur: Da der kovalente und der ionische EFG das gleiche Hauptachsensystem besitzen und wegen $\eta^{\text{kov}} = \eta^{\text{calc}}$ (vgl. S. 59), mußten wir nach unserem Modell erwarten, daß $\eta^N = \eta^{\text{kov}} = \eta^{\text{calc}}$ gilt. Dies konnte experimentell bestätigt werden.

Die Bestimmung des Kovalenzfaktors f und des Parameters $i \cdot n^{\text{eff}} (1 - \gamma_{\infty})$ ist nach dem kombinierten ionisch-kovalenten Modell nur möglich, wenn

- a) die w_k als bekannt vorausgesetzt werden können und wenn
- b) die den EFG (V_{ij}^N) charakterisierenden zwei Hauptachsenkomponenten linear unabhängig sind, i.h. wenn $\eta^{\text{kov}} \neq \eta^{\text{calc}}$.

Beide Bedingungen sind angenähert nur für Fluoride mit gestörter Rutil-Struktur CuF_2 und CrF_2 erfüllt, wenn wir nach Gl.(II-24) für die beiden etwa gleich entfernten nächsten Nachbarn (vgl. Gl.(21), S. 52) gleiche Wahrscheinlichkeitsfaktoren $w_1 = w_2 = \frac{1}{2}$ annehmen und dagegen w_3 vernachlässigen, das mit den um etwa 20% weiter entfernten nächsten Nachbarn verknüpft ist (S. 51). Unter diesen Voraussetzungen konnte $i \cdot n^{\text{eff}} (1 - \gamma_{\infty})$ (Gl.(27a), S. 54) und f (Gl.(27b), S. 55) bestimmt werden (vgl. Abb. 14).

Bei den rutilen Fluoriden ist nur Bedingung b) erfüllt. Da zwei der drei nächsten Nachbarn gleich weit entfernt sind (Abb.2),

können die mit den drei nächsten Nachbarn verknüpften w_k wegen $\sum_k w_k = 1$ durch einen einzigen wahrscheinlichkeitsfaktor w ersetzt werden (vgl. Gl.(1), S.39), mit dem sich nur ein funktionaler Zusammenhang zwischen f und w finden läßt (Gl.(8)). Für die rutilen Fluoride ZnF_2 , NiF_2 , CoF_2 und MnF_2 , deren nächste $F-Me$ -Abstände sich nur um 1-2% unterscheiden (vgl. Tab.4), erwarten wir, daß $w \approx 1/3$. Mit $w \approx 1/3$ werden nach Gl.(8), die den Zusammenhang zwischen f und w angibt, die Fehler von f so groß, daß quantitative Aussagen über die Kovalenzfaktoren mit $w \approx 1/3$ nicht sinnvoll sind (vgl. Abb. 3a und 3b). Anhaltspunkte über die Größe der Kovalenzfaktoren liefern uns die aus NMR- und ESR-Experimenten ermittelten Spindichtefaktoren f^{mag} (S.44), für die in der oktaedrischen Ligandenfeldnäherung (S.33) bei Vorhandensein reiner σ -Bindungen zwischen dem 3d-Metall-Orbital und den 2p-Fluor-Liganden-Orbitalen (halbbesetzte E_g -Zustände im anti-bindenden MO-Zustand) gilt: $f^{mag} = f$. Dies ist - wenn man von der leichten Oktaederverzerrung absieht - erfüllt für die NiF_6 -Oktaeder in NiF_2 (vgl. Tab.II-2, S.34). Der Vergleich der für die beiden Bindungsmöglichkeiten I und II (Abb.2) ermittelten Spindichtefaktoren von NiF_2 (Tab.2, S.44) mit unseren in Gl.(8) eingesetzten EFG-Daten (S.45) läßt wegen der großen Fehler von f (s.o.) nur den groben Schluß zu (S.46), daß der Kovalenzfaktor f , der in die elektrische Quadrupolwechselwirkung eingeht, größer ist als der Spindichtefaktor f^{mag} , der zu etwa 4-5% (S.44) aus der Messung der magnetischen Dipol-Hyperfeinwechselwirkung bestimmt wurde. Dies wurde damit interpretiert (S.46), daß neben 2p-3d- auch 2p-4s- und 2p-4p-Bindungen die Fluor-2p-Elektronendichteverteilung ändern und damit f vergrößern können. Da wir davon ausgehen, daß der Bindungsmechanismus und damit der Kovalenzfaktor f im Wesentlichen durch die 2p-3d-Bindung bestimmt wird, erwarten wir, daß $f(NiF_2) < 10\%$.

In FeF_2 unterscheiden sich die nächsten $F-Fe$ -Abstände um etwa 6% (vgl. Tab.4). Nach der Ligandenfeldnäherung (S.33) erwarten wir, daß $f(FeF_2) < f(NiF_2)$ (S.41). Mit Gl.(8) für FeF_2 (vgl. Abb. 3a) folgt daraus, daß die Bindung mit dem um 6% näheren Nachbarn stark bevorzugt wird (S.46). Aus diesem Ergebnis haben wir die Berechtigung abgeleitet, die Bindung mit dem um etwa 20% weiter entfernten Nachbarn in CoF_2 und CrF_2 zu vernachlässigen (s.o.)

Für die Fluoride mit VF_3 -Struktur ist die Bedingung b) nicht erfüllt (s.o.), so daß aus den Gleichungen (37) für die EFG-Haupt-

achsen, die wegen $\eta^N = \eta^{\text{calc}} = \eta^{\text{kov}}$ linear abhängig sind, keine Aussagen über die beiden unbekannten Parameter $i \cdot n^{\text{eff}}(1 - \gamma_\infty)$ und f gemacht werden können.

Nach Gl.(38) können wir lediglich einen Zusammenhang zwischen $i \cdot n^{\text{eff}}(1 - \gamma_\infty)$ und f angeben. Dies ist nach Gl.(9) auch für die rutilen Fluoride möglich, deren betragsmäßig größte EFG-Hauptachsenkomponente am Fluor-Fernort unabhängig vom Wahrscheinlichkeitsfaktor w und damit unabhängig von der unterschiedlichen Oktaederverzerrung der einzelnen MeF_6 -Oktaeder ist. Für die Fluoride mit Rutil- und VF_3 -Struktur gilt nach Gl.(9) und (38):

$$i \cdot n^{\text{eff}}(1 - \gamma_\infty) = \frac{v_{zz}^N}{v_{zz}^{\text{calc}}} + \frac{1}{2} \frac{|q_{\text{at}}|}{|v_{zz}^{\text{calc}}|} \cdot a \cdot f \quad (39)$$

$$\text{mit } a = \begin{cases} 1 & \text{Rutil-Struktur} \\ 3 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2} - 1 & \text{VF}_3\text{-Struktur (vgl. Abb.13, S.58).} \end{cases}$$

Die Abhängigkeit von $i \cdot n^{\text{eff}}(1 - \gamma_\infty)$ vom Kovalenzfaktor f ist in Abb.14 graphisch dargestellt. Die rutilen Fluoride unterscheiden sich dabei von den Fluoriden mit VF_3 -Struktur durch ihre höhere

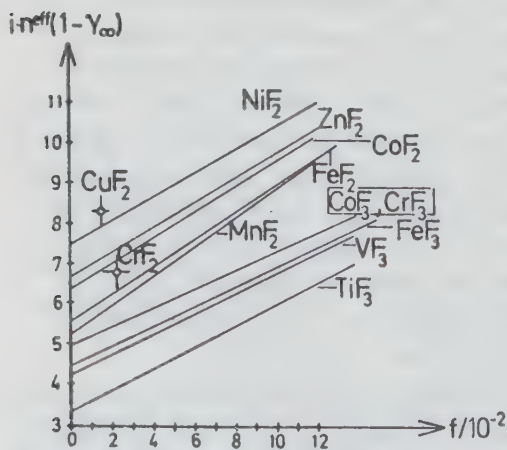


Abb.14: $i \cdot n^{\text{eff}}(1 - \gamma_\infty)$ in Abhängigkeit vom Kovalenzfaktor f

Steigung im $f \cdot i \cdot n^{\text{eff}}(1 - \gamma_\infty)$ -Diagramm und durch die höheren Werte für $v_{zz}^N/v_{zz}^{\text{calc}} (=i \cdot n^{\text{eff}}(1 - \gamma_\infty))$ für den Grenzwert $f=0$; vgl. Tab.4 und 7).

Nach Gl.(II-22) kann man in der oktaedrischen Ligandenfeldnäherung die Kovalenzfaktoren für reine 2p-3d-Bindungen in Abhängigkeit der Löcher in den antibindenden MO-Einelektronenzuständen erhalten.

Danach gilt für die MeF_6 -Oktaeder der Metall-II- und

-III-Fluoride der ersten Übergangsmetallreihe (vgl. Tab.II-2):

$$f(\text{CuF}_2) < f(\text{NiF}_2) > f(\text{CoF}_2) > f(\text{FeF}_2) > f(\text{MnF}_2) < f(\text{CrF}_2) \quad (40a)$$

und

$$f(\text{CoF}_3) > f(\text{FeF}_3) < f(\text{CrF}_3) > f(\text{VF}_3) > f(\text{TiF}_3) . \quad (40b)$$

v_{zz}^N/v_{zz}^{calc} und der Kovalenzfaktor f nehmen nach (40) und Abb. 14 (vgl. auch Tab. 4 und 7) für Übergangsmetalle mit Metall-Ionen der Konfiguration $3d^n$ mit n ab, wenn $8 \geq n \geq 4$ (typische Fluoride) und $3 \geq n \geq 1$ (Fluoride mit VF_3 -Struktur). Da außerdem die Steigung im $f - \ln^{eff}(1 - \frac{1}{\infty})$ -Diagramm positiv ist, unterscheiden sich die einzelnen Fluoride dieser beiden Bindungsreihen durch die abnehmenden Werte für das Produkt aus Ionizität und effektiver Ladungszahl der Ionen $\ln^{eff}$ - wenn wir davon ausgehen, daß die Sternheimer-Korrektur $(1 - \frac{1}{\infty})$ für alle Verbindungen gleich ist.

Entzogen dieser Trend, daß $\ln^{eff}$ mit der Anzahl der Elektronen im $4e-3d$ -Orbital abnimmt, erhalten wir für FeF_3 ($3d^5$) und CrF_3 ($3d^3$) wegen $f(FeF_3) < f(CrF_3)$ und $v_{zz}^N(FeF_3)/v_{zz}^{calc}(FeF_3) < v_{zz}^N(CrF_3)/v_{zz}^{calc}(CrF_3)$: $\ln^{eff}(CrF_3) > \ln^{eff}(FeF_3)$.

Vorstellungen über die Größe der Sternheimer-Korrektur $(1 - \frac{1}{\infty})$ kann man aus den LFG-Daten von CuF_2 und NiF_2 gewinnen, deren Kovalenzfaktoren wegen Vorliegens reiner σ -Bindung durch die Ionizität ersetzt werden kann gemäß $i_\sigma = 1 - f_\sigma$ (Gl. (II-11)).

Nehmen wir für NiF_2 einen Kovalenzfaktor $f = f_\sigma = 0,5 \pm 0,3$ an und setzen wir für die effektive Ladungszahl $n^{eff} = 0,8$, so erhalten wir: $(1 - \frac{1}{\infty}) = 13,1 \pm 1,3$ (vgl. 3.47). Mit dem Kovalenzfaktor von CuF_2 , $f = f_\sigma = 0,5 \pm 0,4$ (Gl. (27b), 3.55) erhalten wir aus Gl. (27a) mit $n^{eff} = 0,8$: $(1 - \frac{1}{\infty}) = 10,5 \pm 0,5$. Folgende Gründe könnten dafür verantwortlich sein, daß sich die beiden Werte für die Sternheimer-Korrektur unterscheiden:

- 1) Die Werte für n^{eff} sind nicht bekannt.
- 2) n^{eff} wurde für CuF_2 und NiF_2 gleichgesetzt.
- 3) Die Fehler der Ergebnisse für CuF_2 enthalten nur den Meßfehler von v_{zz}^N und η^N , nicht aber die Ungenauigkeit, mit der der Fluor-Positionsparameter u bestimmt wurde.

A n h a n g _ A

Eigenschaften von Tensoren in Kristallen⁹³

Richtungsabhängige physikalische Eigenschaften können durch Tensoren beschrieben werden. Tensoren spielen in der Kristallphysik eine große Rolle, da durch die regelmäßige Anordnung der Kristallbausteine gewisse Vorzugsrichtungen im Raum gegeben sind.

Die in Kap. I. 1. beschriebene elektrische Kernquadrupolwechselwirkung läßt sich darstellen als das Produkt aus dem elektrischen Quadrupolmoment und dem EFG, einer reinen Kernumgebungsgröße, die im Festkörper durch die Ladungsverteilung im Kristallgitter gebildet wird. Beide physikalischen Eigenschaften lassen sich durch Tensoren zweiter Stufe beschreiben. Während die Richtungsabhängigkeit des Kernquadrupolmomentes durch die Quantisierungsachse des Kernspins festgelegt ist, bezieht sich die Richtungsabhängigkeit des EFG auf die Vorzugsrichtungen im Kristall.

Wir beschränken uns im folgenden auf Tensoren zweiter Stufe und definieren:

Eine physikalische Tensoreneigenschaft (T) verknüpft im Sinne einer Meßvorschrift zwei gerichtete Größen $\vec{p}$ und $\vec{q}$ gemäß

$$\vec{p} = (T) \vec{q} \quad (1a)$$

Sind p_i und q_i ($i = 1, 2, 3$) die Komponenten von $\vec{p}$ und $\vec{q}$ in einem orthogonalen Achsensystem (x_1, x_2, x_3) , so lautet die Verknüpfungsvorschrift (1a) für die p_i und q_i :

$$p_i = \sum_j T_{ij} q_j \quad (1b)$$

Die Tensoreneigenschaft (T) kann also ausgedrückt werden durch eine 3×3 - Matrix des festgelegten orthogonalen (x_1, x_2, x_3) - Achsensystems

$$(T_{ij}) = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{pmatrix} \quad (1c)$$

wechselt man vom (x_1, x_2, x_3) - System in ein ebenfalls orthogonales (x_1', x_2', x_3') - System, so transformieren sich die Komponenten von $\vec{p}$ und $\vec{q}$ mit Hilfe der Richtungskosinus zwischen x_i' und x_k gemäß:

$$p_k' = \sum_i a_{ki} p_i \quad (2a)$$

$$q_j = \sum_l a_{lj} q_l' \quad (2b)$$

$$\text{mit } a_{ik} = \cos(x_i', x_k)$$

Mit Gl. (1b), (2a) und (2b) folgt dann für das gestrichene System:

$$p_k' = \sum_l T_{kl}' q_l' = \sum_i a_{ki} \sum_j T_{ij} \sum_l a_{lj} q_l' \quad (3)$$

bzw.

$$T_{kl}' = \sum_{ij} a_{ki} T_{ij} a_{lj} \quad (4)$$

Man kann mit Gl. (4) einen Tensor auch definieren als eine physikalische Größe, die bezüglich eines festgelegten orthogonales Achsensystems aus neun Komponenten T_{kl} besteht, die sich gemäß Gl. (4) transformieren beim Übergang in ein anderes orthogonales Achsensystem.

Wir behaupten nun, daß ein symmetrischer Tensor, für den $T_{kl} = T_{lk}$ gilt, die gleichen Transformationseigenschaften wie eine Fläche zweiter Ordnung hat. Eine Fläche zweiter Ordnung wird beschrieben durch die Funktionsgleichung

$$\sum_{ij} S_{ij} x_i x_j = 1 \quad (5)$$

mit der Nebenbedingung $S_{ij} = S_{ji}$. Da sich die Koordinaten x_i und x_j transformieren gemäß (vgl. Gl.(2a) und(2b))

$$x_i = \sum_k a_{ki} x_k' \quad (6)$$

$$x_j = \sum_l a_{lj} x_l'$$

folgt aus den Gl. (5) und (6):

$$S_{kl} = \sum_{i,j} a_{ki} S_{ij} a_{lj} . \quad (7)$$

Gl. (7) entspricht in der Koeffizientenfolge der Gl. (4), so daß wegen $S_{ij} = S_{ji}$ ein symmetrischer Tensor mit $T_{ij} = T_{ji}$ das gleiche Transformationsverhalten hat wie eine Fläche zweiter Ordnung.

Man unterscheidet folgende Flächen zweiter Ordnung, die durch die Funktionsgleichung (5) beschrieben werden: Ellipsoide, einschalige und zweischalige Hyperboloide (Abb. 1, 2 und 3). Für alle drei Fälle gilt: Es existiert ein Achsensystem (x, y, z) - das Hauptachsensystem -, in dem alle $S_{ij} = 0$ sind, wenn $i \neq j$ ist ($i, j = x, y, z$). Gl. (5) wird dann zu:

$$\sum_i S_{ii} x_i^2 = 1, \quad (8)$$

wobei die Halbachsen die Beträge $\frac{1}{\sqrt{|S_{ii}|}}$ haben. Sind alle drei

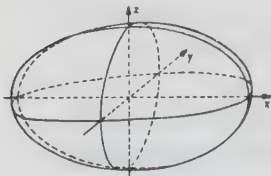


Abb.1: Ellipsoid

S_{ii} positiv, handelt es sich um ein Ellipsoid, ist nur ein S_{ii} negativ bzw. positiv, handelt es sich um ein einschaliges bzw. zweischaliges Hyperboloid.

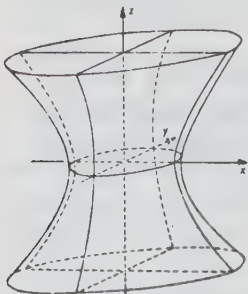


Abb.2: einschaliges Hyperboloid

Ein EFG - Tensor (V_{ij}) ist wegen Vertauschbarkeit der Ableitungen symmetrisch und hat bei Gültigkeit der Laplace - Gleichung $\Delta V = 0$ eine verschwindende Spur ($\text{Sp}(V_{ij}) = \sum_i V_{ii} = 0$). Mindestens eine Komponente der Tensormatrixdiagonalen ist also negativ. Das Transformationsverhalten von (V_{ij}) wird also repräsentiert durch das Transformationsverhalten eines Hyperboloids ("Repräsentations-Hyperboloid")

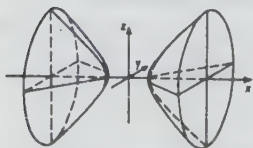


Abb.3: zweischaliges Hyperboloid

Zur Bestimmung der Hauptachsenkomponenten und -richtungen eines symmetrischen Tensors betrachten wir ihn in seinem Hauptachsensystem (x_1', x_2', x_3') mit den Hauptachsenkomponenten $T_{k'k'}$ ($k' = x_1', x_2', x_3'$). Die Transformation der $T_{k'k'}$ aus einem (x_1, x_2, x_3) - System ergibt gemäß Gl. (4):

$$T_{k'k'} = T_{kl} \delta_{kl} = \sum_{i,j} a_{ki} T_{ij} a_{kj} \quad (9)$$

Wegen $(a)^{-1}_{kj} = a_{jk}$ ((a) = Richtungskosinusmatrix) läßt sich Gl. (9) auch schreiben als:

$$T_{k'k'} = \sum_{i,j} a_{ki} T_{ij} (a)^{-1}_{jk} \quad (10a)$$

oder in Matrixform als:

$$(T') = (a)(T)(a)^{-1} . \quad (10b)$$

(T') ist die Diagonalmatrix, die den Tensor in seinem Hauptachsensystem angibt, (T) bezieht sich auf das orthogonale (x_1, x_2, x_3) - System und (a) ist die Matrix, die die Richtungskosinus zwischen den Achsen der beiden Systeme angibt.

Gl. (6b) ist eine Eigenwertgleichung. Die Diagonalelemente von (T') sind die Eigenwerte von (T), die dazu gehörenden Eigenvektoren sind die Spalten der Richtungskosinusmatrix. Die Bestimmung der Richtungen und Komponenten der Hauptachsen eines symmetrischen Tensors kann also durch Lösen der Eigenwertgleichung (10b) erfolgen.

Wir interessieren uns für Tensoreigenschaften in Kristallen und wollen deshalb fragen, welcher Zusammenhang zwischen den Symmetrieeigenschaften einer physikalischen Größe und den Symmetrieelementen in einem Kristall besteht. Aufschluß darüber gibt uns ein fundamentales Postulat der Kristallphysik, das "Neumann'sche Prinzip". Es besagt:

Die Symmetrieelemente einer physikalischen Eigenschaft an einem Gitterplatz müssen die Symmetrieelemente der Punktgruppe des Gitterplatzes einschließen.

Die Symmetrieeigenschaften eines EFG leiten sich aus seinen Transformationseigenschaften ab, die wir mit Hilfe seines Repräsentationshyperboloids veranschaulichen können. Hyperboloide (Abb.2 und 3) haben als Symmetrieelemente drei zueinander senkrechte 2-zählige Drehachsen, die mit den Hauptachsen zusammenfallen, und drei zueinander senkrechte Spiegelebenen, die durch je zwei Hauptachsen aufgespannt werden.

Um nun eine Beziehung zwischen den Symmetrieelementen der Punktgruppe eines Gitterplatzes und dem Hauptachsensystem eines EFG's an diesem Gitterplatz aufzustellen, unterscheiden wir fünf

Umgebungssymmetriesysteme:

a) Das kubische System

Es gibt kein Hyperboloid, das die kubischen Symmetrieelemente - vier 3-zählige Drehachsen - enthält. Es existiert also kein EFG mit verschwindender Spur an einem Gitterplatz mit kubischer Umgebungssymmetrie.⁺⁾

b) Die tetragonalen, hexagonalen und trigonalen Systeme

Diese Systeme zeichnen sich durch jeweils eine 4-, 6- bzw. 3-zählige Drehachse aus. Daraus folgt: das Repräsentationshyperboloid ist ein Rotationshyperboloid, zwei Hauptachsenkomponenten sind gleich. Da das Hauptachsensystem eines EFG in Kap. I so festgelegt wurde, daß V_{zz} die betragsmäßig größte Hauptachsenkomponente ist, fällt wegen $\Delta V = 0$ die z-Achse des EFG mit der Drehachse zusammen.

Der EFG (V_{ij}) hat die Form:

$$(V_{ij}) = \begin{pmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy}=V_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{pmatrix} \quad (11)$$

Der in Kap. I eingeführte Asymmetrieparameter ist also Null:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} = 0 \quad (12)$$

c) Das orthorhombische System

Es hat die gleichen Symmetrieelemente wie ein Hyperboloid in allgemeiner Form (s.o. S.67 f.). Die drei zueinander senkrechten 2-zähligen Drehachsen sind somit auch die Hauptachsen des EFG.

⁺⁾ An der Stelle einer felderzeugenden Ladungsdichte existiert wegen $\Delta V = \text{Sp}(V_{ij}) = q/\epsilon_0$ ein kugelsymmetrischer EFG, der in jedem beliebigen orthogonalen Achsensystem die Form hat

$$(V_{ij}) = \begin{pmatrix} q/3\epsilon_0 & 0 & 0 \\ 0 & q/3\epsilon_0 & 0 \\ 0 & 0 & q/3\epsilon_0 \end{pmatrix}$$

d) Das monokline System

Es enthält nur eine 2-zählige Drehachse, die somit auch eine Hauptachse des EFG ist. Sei x_3 die Richtung der Drehachse, dann hat der EFG (V_{ij}) die Form:

$$(V_{ij}) = \begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} & 0 \\ V_{12} & V_{22} & 0 \\ 0 & 0 & V_{33} \end{pmatrix}. \quad (13)$$

Das Aufsuchen der beiden anderen Hauptachsen reduziert sich auf eine Drehung um die x_3 -Achse derart, daß gemäß Gl. (4) die gemischten Glieder V_{12}' verschwinden.

e) Das triklin System

Da dieses System keine Symmetrieelemente enthält, kann man in allgemeiner Form keine Beziehung zwischen dem kristallographischen System und den Hauptachsen des EFG angeben.

A n h a n g B

EFG - Gittersummen nach dem Punktladungsmodell

Im II. Kapitel haben wir die verschiedenen Beiträge zum EFG am Kernort in einem Kristallgitter beschrieben (vgl. Gl. (II-26)). Den Einfluß der ionischen Umgebung an irgendeinem Ort O im Kristall erhält man, wenn man die elektrischen Multipolterme der Umgebung bezogen auf O aufsummiert (Gittersumme). Wir beschränken uns auf die Monopolterme, da die höheren Momente der ionischen Ladungsverteilung auch durch Punktladungen dargestellt werden können.^{29,30,31}

EFG-Gitterbeiträge nach dem Punktladungsmodell kann man durch direkte Summation der einzelnen Punktladungsbeiträge erhalten, wenn man die physikalische Forderung, daß der betrachtete Umgebungsbereich um den Aufpunkt O ladungsneutral sein muß, berücksichtigt. Dieses Verfahren ist wegen der schlechten Konvergenz der direkten Summen entweder zu ungenau oder zu zeitraubend.^{67,25,26,31} Um eine relative Genauigkeit von 10^{-3} für die EFG-Komponenten an Gitterplätzen von rutilen Fluoriden nach dem Punktladungsmodell durch direkte Summation zu erhalten, mußten wir einige Millionen Umgebungsladungen berücksichtigen.

Um schnell konvergierende EFG-Gittersummen nach dem Punktladungsmodell zu erhalten, bedienen wir uns der Methode der Summation von Gitterebenen nach de Wette und Schacher⁸³ (planewise summation method), deren Grundzüge wir hier darstellen:^{84-89,35,36}

Sei S eine Summe über alle Gitterplätze der Form:

$$S = \sum_n f(n) \quad . \quad (1)$$

$f(x)$ konvergiere langsam gegen Null für $x \rightarrow \infty$. Ist $f(x)$ stetig, dann ist ihre Fouriertransformierte eine schnell konvergierende Funktion im Fourier-Raum. Man kann sich nun folgende Gittereigenschaften zunutze machen:

- a) Die Summe einer Funktion über ein Gitter ist gleich der Summe ihrer Fouriertransformierten über das reziproke Gitter

Notwendige Bedingung dafür ist die Stetigkeit der Funktion an

der Stelle $x=0$. Hat $f(x)$ an der Stelle $x=0$ eine Unstetigkeitsstelle mit $f(0)=\infty$, so müssen wir, um obige Bedingungen zu erfüllen, eine Hilfsfunktion $H(x)$ mit folgenden Eigenschaften einführen:

- b) $H(x)$ konvergiere schnell gegen Null für $x \rightarrow \infty$
- c) $H(x)$ konvergiere für $x \rightarrow 0$ so stark gegen den Wert 1, daß $f(x)(1-H(x))$ an der Stelle $x=0$ stetig ist.

Mit b) und c) läßt sich Gl.(1) in eine schnell und eine langsam konvergierende Teilsumme aufspalten:

$$S = \sum_n f(n) H(n) + \sum_n f(n)(1-H(n)) \quad (2)$$

Die langsam konvergierende 2. Teilsumme in Gl.(2) läßt sich dann mit a) und c) in eine schnell konvergierende Funktion über das reziproke Gitter transformieren.

Wir wählen im Kristallgitter eine Elementarzelle, deren Ursprung mit dem Aufpunkt O des Gitter-EFG zusammenfällt, und nennen sie Nullzelle. Den Abstandsvektor $\vec{r}_g$ von O zu einem Gitterpunkt (=Gittervektor) können wir zusammensetzen aus einem Positionsvektor $\vec{r}_p$ in der Nullzelle (p bezeichnet die Punktlage) und einem Translationsvektor $\vec{r}_t$:

$$\vec{r}_g = \vec{r}_p + \vec{r}_t \quad (3a)$$

$$\vec{r}_p = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3 \quad (0 \leq u, v, w < 1) \quad (3b)$$

$$\vec{r}_t = k\vec{a}_1 + l\vec{a}_2 + m\vec{a}_3 \quad (k, l, m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (3c)$$

$\vec{a}_i$ sind die Kantenvektoren der Nullzelle, (u,v,w) die Positionskoordinaten im Gitterachsensystem (a_1, a_2, a_3) und k,l,m geben die Anzahl der Translationen in den drei Gitterachsenrichtungen an.

Mit den Gleichungen (3) läßt sich die Ladungsverteilung der Punktladungen im Gitter schreiben als

$$\varphi(\vec{r}) = \sum_{klm} \sum_p q_p (\vec{r} - \vec{r}_g), \quad (4)$$

wenn q_p die Punktladung am Gitterplatz mit der Punktlage p ist.

Damit ergeben sich die Komponenten V_{ij} des EFG nach dem Punktladungsmodell zu (vgl. Gl.(I-3c)):

$$\begin{aligned}
 V_{ij} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \varrho(\vec{r}) \frac{3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}}{r^5} d^3r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_p q_p \sum_{klm} \frac{3x_i^g x_j^g - r_g^2 \delta_{ij}}{r_g^5} \\
 &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_p q_p S_{ij}^p \quad (5) \\
 \text{mit } S_{ij}^p &= \sum_{klm} \frac{3x_i^g x_j^g - r_g^2 \delta_{ij}}{r_g^5} .
 \end{aligned}$$

Der Strich über dem Summenzeichen in Gl.(5) bedeutet, daß der Beitrag der Punktladung im Ursprung mit $u = v = w = 0$ nicht mitgerechnet wird. In Gl.(7) haben wir die Gittersumme in eine Summe über die Untergitter p umgeschrieben. Die Berechnung der Gittersummen V_{ij} reduziert sich also auf die Bestimmung der Untergittersummen S_{ij}^p für die Punktlagen p (vgl. Gl.(3b)).

Um dimensionslose Summen zu erhalten, führen wir die auf a_1 reduzierten Abstandsvektoren

$$\vec{\sigma} = \frac{\vec{r}}{a_1} = \vec{\sigma} + \vec{\tau} \quad (6)$$

ein.⁺⁾ $\vec{\sigma}$ ist ein Vektor in der $\vec{a}_1$ - $\vec{a}_2$ -Ebene, $\vec{\tau}$ der dazu senkrechte Vektor. Legen wir ein orthogonales Achsensystem (x_1, x_2, x_3) so fest, daß die x_1 -Achse mit der a_1 -Achse zusammenfällt und die x_2 -Achse in der $\vec{a}_1$ - $\vec{a}_2$ -Ebene liegt (Abb.1), läßt sich S_{ij}^p nach Gl.(5) und Abb.1 schreiben:

$$\begin{aligned}
 S_{ij}^p &= \frac{1}{a_1^3} \sum_m \int d^2\sigma \left\{ \left[\sum_{kl} \delta(\vec{\sigma} - \vec{\sigma}_g) \right] \cdot \frac{3c_i c_j - (\sigma^2 + \tau_g^2) \delta_{ij}}{(\sigma^2 + \tau_g^2)^{5/2}} \right\} \quad (7) \\
 \text{mit } c_i &= \begin{cases} \sigma_i & \text{für } i = x_1, x_2 \\ \tau_g & \text{für } i = x_3 \end{cases} .
 \end{aligned}$$

⁺⁾ Der hier eingeführte Vektor $\vec{\sigma}$ hat nicht mit der Ladungsdicht ϱ in Gl.(5) zu tun.

in ein Integral über die Summe des 2-dimensionalen reziproken Gitters umgewandelt wird. $F(\vec{H})$ und $G(\vec{H})$ in Gl. (9) sind die 2-dimensionalen Fouriertransformierten von $f(\vec{G})$ und $g(\vec{G})$:

$$\begin{aligned} F(\vec{H}) &= FT_2 \{ f(\vec{G}) \} = \int_{-\infty}^{\infty} f(\vec{G}) \cdot e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{G}} d\vec{G} \\ \text{bzw.} \\ f(\vec{G}) &= FT_2 \{ F(\vec{H}) \} = \int_{-\infty}^{\infty} F(\vec{H}) \cdot e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{G}} d\vec{H} \end{aligned} \quad (10)$$

Die Basisvektoren $\vec{e}_1$ und $\vec{e}_2$ von $\vec{H}$ sind mit den Basisvektoren $\vec{a}_1/\alpha_1$ und $\vec{a}_2/\alpha_2$ von $\vec{G}$ verknüpft gemäß

$$\frac{\vec{a}_i}{\alpha_i} \cdot \vec{e}_j = \delta_{ij} \quad (11)$$

Die nach Gl. (9) und (10) notwendigen Fouriertransformationen existieren nur für $\vec{e}_i \neq 0$.^{87,89} Dies ist nach Gl. (8a) generell nur dann der Fall, wenn $w_p \neq 0$ für die Punktlage p gilt. Für $w_p = 0$ müssen wir die $\{m=0\}$ -Ebene gesondert betrachten. Abgesehen von dieser Einschränkung erhält man aus G.(7) eine Summe der Form

$$S_{ij}^p \propto \sum_m \sum_{\vec{k}1} f_m(\vec{h}_{k1}) \quad \text{mit } \vec{h}_{k1} = k \vec{e}_1 + l \vec{e}_2 \quad (12)$$

Da m nur als Exponent in $f_m(\vec{h}_{k1})$ vorkommt,⁸⁷ kann man nach Vertauschung der Summationsreihenfolge die Summe der geometrischen m -Reihe direkt ausdrücken, so daß nur noch eine Summe über das ebene Reziprok-Gitter übrig bleibt. Für $w_p > 0$ gelten folgende Beziehungen:^{87,88}

$$S_{ij}^p(w_p > 0) = \frac{4\pi^2}{e_{a,a}^3} \sum_{\vec{k}1} \frac{(h_{k1})_i (h_{k1})_j}{h_{k1}} \Omega_{k1}^+(w_p > 0) \quad (i, j=1,2) \quad (13a)$$

$$S_{ij}^p(w_p > 0) = \frac{4\pi^2}{e_{a,a}^3} \sum_{\vec{k}1} (h_{k1})_i \Omega_{k1}^+(w_p > 0) \quad (i=1,2) \quad (13b)$$

$$S_{33}^p(w_p > 0) = \frac{4\pi^2}{e_{a,a}^3} \sum_{\vec{k}1} h_{k1} \Omega_{k1}^-(w_p > 0) \quad (13c)$$

mit

$$\begin{aligned} \Omega_{k1}^{\pm}(w > 0) &= \exp[-2\pi i \{ (u_p + w_p \xi_1)k + (v_p + w_p \xi_2)l \}] \\ &\cdot \left\{ \frac{\exp[2\pi i (\xi_1 k + \xi_2 l) - 2\pi i h_{k1} \eta (1 - w_p)]}{1 - \exp[2\pi i (\xi_1 k + \xi_2 l) - 2\pi i h_{k1} \eta]} + \frac{\exp[-2\pi i h_{k1} \eta w_p]}{1 - \exp[2\pi i (\xi_1 k + \xi_2 l) - 2\pi i h_{k1} \eta]} \right\} \end{aligned}$$

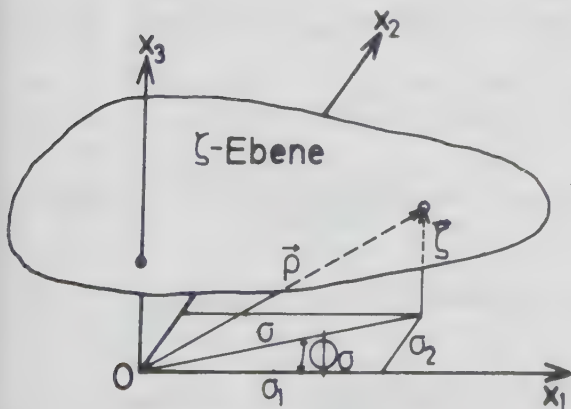
Θ_a in den Gleichungen (13) ist die auf a_1 reduzierte Grundfläche der Elementarzelle:

$$\Theta_a = \frac{1}{a_1} |(\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2)|.$$

Die Gleichungen (13) und (14) gelten nur für die Nullzellenkoordinate $w_p \neq 0$. Für $w_p = 0$ müssen wir die Ebene $m = 0$ aus der m -Summation der Gl.(12) ausschließen und gesondert betrachten.⁸⁷ Mit abnehmendem w_p wird die Konvergenz der Summen in den Gleichungen (13) schlechter, so daß für $w_p \ll 1$ die numerische Berechnung der S_{ij}^p nach Gl.(13) nicht mehr sinnvoll ist. Diese Schwierigkeit, die de Wette und Schacher⁸⁷ nicht berücksichtigt haben, können wir umgehen, indem wir die Gitterebene mit $m = 0$ für alle w_p mit $0 \leq w_p < 1/2$ generell gesondert betrachten und die Summe über diese Gitterebene mit einer geeigneten Hilfsfunktion gemäß b) und c) (S. 72) berechnen.

Die Gitterebene habe von der Ursprungsebene (1,1,0) den Abstand $a_1 \zeta$ (Abb.2). Nach Gl.(8a), Abb.1 und Abb.2 gilt für ζ :

$$\zeta = \zeta_g(m=0) = \gamma w_p = w_p \frac{a_3}{a_1} \cos \delta. \quad (15)$$



Führen wir nach Abb.2 die Polarkoordinaten σ und ϕ_σ ein, so gilt für die Komponenten des EFG in O, der durch eine Punktladung q im Gitterpunkt $a_1(\sigma, \phi_\sigma, \zeta)$ verursacht wird:

Abb.2: Gitterebene mit $w_p=0$ und $m=0$ (vgl. Gl.(8a)).

$$c \cdot V_{33} = (3\zeta^2 - \sigma^2)/\sigma^5 = (2\zeta^2/\sigma^2 - 1)/N \quad (16a)$$

$$c \cdot V_{22} = (3\sigma^2 - \zeta^2)/\sigma^5 = -\frac{c}{2} \cos 2\phi_\sigma / N - \frac{c}{2} V_{33} \quad (16b)$$

$$c \cdot v_{11} = (3\sigma_1^2 - \sigma^2)/\sigma^5 = \frac{3}{2} \cos 2\Phi_\sigma/N - \frac{c}{2} \cdot v_{33} \quad (16c)$$

$$c \cdot v_{12} = 3\sigma_1\sigma_2/\sigma^5 = \frac{3}{2} \sin 2\Phi_\sigma/N \quad (16d)$$

$$c \cdot v_{13} = 3\zeta\sigma_1/\sigma^5 = 3 \frac{\zeta}{\sigma} \cos \Phi_\sigma/N \quad (16e)$$

$$c \cdot v_{23} = 3\zeta\sigma_2/\sigma^5 = 3 \frac{\zeta}{\sigma} \sin \Phi_\sigma/N \quad (16f)$$

$$\text{mit } c = 4\pi\epsilon_0 a_1^3 q$$

$$\text{und } N = \sigma^3(1 + \zeta^2/\sigma^2)^{5/2}.$$

Mit Hilfe der Γ -Funktion (siehe Anhang C) können wir für $\zeta < \sigma$ $(1 + \zeta^2/\sigma^2)^{-5/2}$ nach Potenzen von (ζ^2/σ^2) entwickeln:⁹²

$$(1 + \frac{\zeta^2}{\sigma^2})^{-5/2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \frac{\Gamma(n+\frac{5}{2})}{\Gamma(\frac{5}{2})} (\frac{\zeta^2}{\sigma^2})^n. \quad (17)$$

Aus Gl.(16a) wird dann:

$$\begin{aligned} (2 \frac{\zeta^2}{\sigma^2} - 1) \sigma^{-3} (1 + \frac{\zeta^2}{\sigma^2})^{-5/2} &= \frac{1}{\sigma^3} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \frac{\Gamma(n+\frac{5}{2})}{\Gamma(\frac{5}{2})} (\frac{\zeta^2}{\sigma^2})^n (2 \frac{\zeta^2}{\sigma^2} - 1) \\ &= -\frac{1}{\sigma^3} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(n-1)!} \frac{(n+\frac{3}{2})}{(\frac{5}{2})} 2 \cdot (\frac{\zeta^2}{\sigma^2})^n + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \frac{\Gamma(n+\frac{5}{2})}{\Gamma(\frac{5}{2})} (\frac{\zeta^2}{\sigma^2})^n \right\} \\ *) &= -\frac{1}{\sigma^3} \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \frac{\Gamma(n+\frac{3}{2})}{\Gamma(\frac{3}{2})} (\frac{\zeta^2}{\sigma^2})^n (2n + n + \frac{3}{2}) \right\} \\ **) &= -\frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sigma^3} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} (n+\frac{1}{2}) \Gamma(n+\frac{3}{2}) (\frac{\zeta^2}{\sigma^2})^n \equiv Z^{(0)}. \quad (18a) \end{aligned}$$

Entsprechend gilt für die Ausdrücke in den Gleichungen (16b) bis (16f):

$$\frac{3}{2} \frac{\sin(2\Phi_\sigma)}{\cos(\Phi_\sigma)} \sigma^{-3} (1 + \frac{\zeta^2}{\sigma^2})^{-5/2} = Z^{(2)}(\frac{\sin}{\cos}) \quad (18b)$$

$$\frac{3\zeta}{\sigma^4} \frac{\sin(\Phi_\sigma)}{\cos(\Phi_\sigma)} (1 + \frac{\zeta^2}{\sigma^2})^{-5/2} = Z^{(1)}(\frac{\sin}{\cos}) \quad (18c)$$

*) wegen $\Gamma(n+\frac{5}{2}) = (n+\frac{3}{2}) \Gamma(n+\frac{3}{2})$
 **) wegen $\Gamma(\frac{5}{2}) = \frac{3}{4} \sqrt{\pi}$

mit

$$Z^{(m)}_{\begin{pmatrix} \cos \\ \sin \end{pmatrix}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} a_n^{(m)} \frac{(-\zeta^2)^n}{n!} \frac{\Gamma(\frac{2n+s+m}{2})}{\sigma^{2n+s}} \frac{\sin(m\phi_0)}{\cos(m\phi_0)}; \quad (19)$$

$$a_n^{(m)} = \begin{cases} 2\zeta & \text{für } m=1 \\ 1 & \text{für } m=2 \end{cases} \quad s = \begin{cases} 4 & \text{für } m=1 \\ 3 & \text{für } m=2 \end{cases}$$

$Z^{(0)}$ in Gl.(18) läßt sich ebenfalls durch Gl.(19) ausdrücken mit $a_n^{(0)} = -2(n+\frac{1}{2})$ und $s = 3$.

Für die Gleichungen (16) bis (19) haben wir einen Gitterpunkt in der ζ -Ebene mit den Zylinder-Koordinaten (σ, ϕ_0, ζ) betrachtet. Wenn wir die EFG-Beiträge aller Punktladungen in der ζ -Ebene berücksichtigen wollen, müssen wir die Koordinaten der einzelnen Gitterpunkte durch die Anzahl k und l der Translationen in Richtung $\vec{a}_1$ und $\vec{a}_2$ markieren. Wir ersetzen daher σ durch die $\sigma_{kl}(p)$, die für die Punktlage p die Projektionen aller Gitterpunkte in der ζ -Ebene auf die Ursprungsebene $(1,1,0)$ angeben (vgl. Abb.2 und Gl.(8b)):

$$\begin{aligned} \vec{\sigma}_{kl}(p) &= \vec{\sigma}_g^{(m=0)} = (k+u_p+w_p\xi_1) \frac{\vec{a}_1}{a_1} + (l+v_p+w_p\xi_2) \frac{\vec{a}_2}{a_2} \\ &= \vec{\sigma}_{kl} + \vec{\sigma}_{uvw} \end{aligned} \quad (20)$$

Entsprechend ersetzen wir $Z^{(m)}$ durch $Z^{(m)}_{kl}$.

Als Hilfsfunktionen $H^{(m)}_{kl}$ für die $Z^{(m)}_{kl}$, die den Bedingungen b) und c) auf S. 72 genügen, wählen wir:

$$H^{(m)}_{kl} = \frac{\Gamma(\frac{2n+s+m}{2}, \pi \sigma_{kl}(p)^2)}{\Gamma(\frac{2n+s+m}{2})} \quad (21)$$

$\Gamma(a, x)$ ist die unvollständige Γ -Funktion (siehe Anhang C).

Sei $\mathbb{Z}^{(m)}$ die Summe über alle $Z^{(m)}_{kl}$

$$\mathbb{Z}^{(m)} = \sum_{kl} Z^{(m)}_{kl} \quad (22)$$

so erhalten wir entsprechend Gl.(2) mit den Hilfsfunktionen der Gl.(21) eine mit den $H^{(n)}_{kl}$ schnell konvergierende Teilsumme $\mathbb{Z}_1^{(m)}$ und eine Teilsumme $\mathbb{Z}_2^{(n)}$ mit dem gleichen Konvergenzverhalten wie $\mathbb{Z}^{(m)}$. Nach Vertauschung der k, l und n -

Summation wird mit den Gleichungen (18) und (19) wegen

$$1 - \frac{\Gamma(a, x)}{\Gamma(a)} = \frac{I(a, x)}{\Gamma(a)} \quad (\text{vgl. Anhang C})$$

Gl. (22) zu:

$$Z^{(m)}_{\cos}(\sin) = Z^{(m)}_1(\sin)_{\cos} + Z^{(m)}_2(\sin)_{\cos} \quad (23)$$

mit

$$\begin{aligned} Z^{(m)}_1(\sin)_{\cos} &= \sum_{kl} z^{(m)}_{kl}(\sin)_{\cos} H^{(m)}_{kl} \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} a_n^{(m)} \frac{(-\zeta^2)^n}{n!} \sum_{kl} \frac{\Gamma(\frac{2n+s+m}{2}, \pi \sigma_{kl}(p)^2)}{(\sigma_{kl}(p))^{2n+s}} \sin(m\phi_{\sigma}) \end{aligned} \quad (24)$$

und

$$\begin{aligned} Z^{(m)}_2(\sin)_{\cos} &= \sum_{kl} z^{(m)}_{kl}(\sin)_{\cos} (1 - H^{(m)}_{kl}) \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} a_n^{(m)} \frac{(-\zeta^2)^n}{n!} \sum_{kl} \frac{\Gamma(\frac{2n+s+m}{2}, \pi \sigma_{kl}(p)^2)}{(\sigma_{kl}(p))^{2n+s}} \sin(m\phi_{\sigma}). \end{aligned} \quad (25)$$

Um die Parseval'sche Formel (Gl.(9)) anwenden zu können, schreiben wir Gl.(25) als Integral:

$$\begin{aligned} Z^{(m)}_2(\sin)_{\cos} &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} a_n^{(m)} \frac{(-\zeta^2)^n}{n!} \\ &\quad \cdot \int_0^{\infty} d^2\sigma \left(\sum_{kl} \delta(\vec{\sigma} - \vec{\sigma}_{kl}(p)) \right) \frac{\Gamma(\frac{2n+s+m}{2}, \pi \sigma^2)}{\sigma^{2n+s}} \sin(m\phi_{\sigma}). \end{aligned} \quad (26)$$

wegen⁸³ (vgl. auch Gl.(10))

$$\begin{aligned} \left[FT_2 \left\{ \sum_{kl} \delta(\vec{\sigma} - \vec{\sigma}_{kl}(p)) \right\} \right]^* &= \\ \frac{1}{\sigma_a} \sum_{kl} \exp(-2\pi i [(u_p + w_p \zeta_1)k + (v_p + w_p \zeta_2)l]) \delta(\vec{h} - \vec{h}_{kl}) \end{aligned} \quad (27)$$

und wegen (siehe Anhang D)

$$\begin{aligned} FT_2 \left\{ \Gamma(\frac{2n+s+m}{2}, \pi \sigma^2) \sin(m\phi_{\sigma}) \sigma^{-(2n+s)} \right\} &= \\ i^m \pi^{2n+s-1} h^{2n+s-2} \Gamma(\frac{m-2n-s+2}{2}, \pi h^2) \sin(m\phi_h) \end{aligned} \quad (28)$$

erhalten wir $\sum_{\cos}^{(m)}(\sin)$ als Summe über das ebene Reziprok-Gitter in der ζ -Ebene:

$$\sum_2^{(m)}(\sin)_{\cos} = i^m \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{a} \sum_{n=0} \pi^{2n+2} a_n^{(m)} \frac{(-\zeta^2)^n}{n!} \cdot \sum_{kl} h_{kl}^{2n+1} \Gamma\left(\frac{m-2n-s+2}{2}, h_{kl}^2\right) \frac{\sin(m\varphi_{h_{kl}})}{\cos(m\varphi_{h_{kl}})} \exp\{-2\pi i[(u_p + w_p \xi_1)k + (v_p + w_p \xi_2)l]\} \quad (29)$$

In Gl.(29) ist zu berücksichtigen, daß

$$\lim_{h \rightarrow 0} h^{2n+1} \frac{\cos(m\varphi_h)}{\sin(m\varphi_h)} \cdot \Gamma\left(\frac{m-2n-s+2}{2}, h^2\right) = \begin{cases} \frac{1}{(n+\frac{1}{2})\pi^{n+\frac{1}{2}}} & \text{f. } m-s+3=0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (30)$$

Der Beweis folgt unmittelbar aus der Rekursionsformel für die unvollständige Γ -Funktion (siehe Anhang C).

Die Polarkoordinaten h und φ_h in den Gleichungen (27) bis (29) lassen sich in kartesische Koordinaten umwandeln gemäß:

$$\cos(m\varphi_h) = \begin{cases} h_{x_1}/h & \text{für } m=1 \\ 2h_{x_1}^2/h^2 - 1 & \text{für } m=2 \end{cases} \quad (31a)$$

$$\sin(m\varphi_h) = \begin{cases} h_{x_2}/h & \text{für } m=1 \\ 2h_{x_1}^2/h^2 - 1 & \text{für } m=2 \end{cases} \quad (31c)$$

$$\text{mit } h^2 = h_{x_1}^2 + h_{x_2}^2$$

Die h_{kl} und ihre kartesischen Komponenten lassen sich aus der Verknüpfung der Basisvektoren von $\vec{n}$ und $\vec{\sigma}$ (Gl.(11)) errechnen.

Nach den Gleichungen (16) und (18) erhalten wir aus den $\sum_i^{(m)}(\sin)_{\cos}$ den EFG-Beitrag der ζ -Ebene nach dem Punktladungsmodell. Für den Grenzfall $\zeta = 0$ ((1,1,0)-Ebene) stimmen unsere Ausdrücke mit denen von de Wette und Schacher⁸⁷ überein.

A n h a n g _ C

Die unvollständige Γ -Funktion $\Gamma(a, x)$:

Die Funktionen $\Gamma(a, x)$ und $\gamma(a, x)$ sind definiert durch:⁹¹

$$\Gamma(a, x) = \int_x^{\infty} t^{a-1} e^{-t} dt \quad (1a)$$

$$\gamma(a, x) = \Gamma(a, 0) - \Gamma(a, x) = \int_0^x t^{a-1} e^{-t} dt. \quad (1b)$$

Es gelten folgende Rekursionsformeln:

$$\Gamma(a+1, x) = a \cdot \Gamma(a, x) + x^a \cdot e^{-x} \quad (2a)$$

$$\gamma(a+1, x) = a \cdot \gamma(a, x) - x^a \cdot e^{-x} \quad (2b)$$

Die Funktion $\Gamma(a, 0) = \Gamma(a)$ bezeichnet man als die vollständige Γ -Funktion. Wegen $\Gamma(0) = 1$ und $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$ gilt für ganz- und halbzahliges Argument

$$\Gamma(n+1) = n! \quad (3a)$$

$$\Gamma(n+\frac{1}{2}) / \Gamma(\frac{1}{2}) = \frac{(2n)!}{2^{2n} \cdot n!} \quad (3b)$$

$$(n=0, 1, 2, 3, \dots)$$

A n h a n g = D

Es ist zu beweisen:

$$FT_2 \left\{ \gamma \left(\frac{m+k}{2}, \pi \sigma^2 \right) \frac{\sin(m\phi_\sigma)}{\cos(m\phi_\sigma)} \cdot \sigma^{-k} \right\} = i^m \pi^{k-1} h^{k-2} \Gamma \left(\frac{m-k+2}{2}, \pi h^2 \right) \frac{\sin(m\varphi_h)}{\cos(m\varphi_h)}. \quad (1)$$

Beweis: +)

Die rechte Seite obiger Gleichung sei $g(h) \cdot \tilde{g}(\varphi_h)$ mit

$$g(h) = i^m \pi^{k-1} h^{k-2} \Gamma \left(\frac{m-k+2}{2}, \pi h^2 \right) \quad (2a)$$

und

$$\tilde{g}(\varphi_h) = \frac{\sin(m\varphi_h)}{\cos(m\varphi_h)}. \quad (2b)$$

Dann gilt:

$$FT_2 \left\{ g(h) \cdot \tilde{g}(\varphi_h) \right\} = \int_0^\infty dh \, h \cdot g(h) \int_0^{2\pi} d\varphi_h \, \tilde{g}(\varphi_h) e^{-2\pi i \cdot \vec{h} \cdot \vec{\sigma}}. \quad (3)$$

Das innere Produkt $\vec{h} \cdot \vec{\sigma}$ läßt sich in Polarkoordinaten schreiben:

$$\vec{h} \cdot \vec{\sigma} = h \cdot \sigma \cdot (\cos\varphi_h \cos\phi_\sigma + \sin\varphi_h \sin\phi_\sigma) = h \cdot \sigma \cos(\varphi_h - \phi_\sigma). \quad (4)$$

Somit kann man die Exponentialfunktion in Gl.(3) nach Bessel-Funktionen entwickeln:^{9,1}

$$e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{\sigma}} = e^{-2\pi i h \sigma \cos(\varphi_h - \phi_\sigma)} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} (-i)^n J_n(2\pi h \sigma) e^{in(\varphi_h - \phi_\sigma)}. \quad (5)$$

Der Wert des Integrals über φ_h in Gl.(3) läßt sich ermitteln mit Hilfe der Beziehung⁹⁰

$$\int_0^{2\pi} d\varphi_h \, \tilde{g}(\varphi_h) e^{in\varphi_h} = \begin{cases} 2\pi \delta_{n,0} & \text{wenn } \tilde{g}(\varphi_h) = 1 \\ \pi \delta_{\pm n, m} & \text{wenn } \tilde{g}(\varphi_h) = \cos(m\varphi_h) \quad (m \neq 0) \\ \frac{n!}{|n|!} \pi \delta_{\pm n, m} & \text{wenn } \tilde{g}(\varphi_h) = \sin(m\varphi_h) \end{cases} \quad (6)$$

+))

de wette und Schacher haben den Ausdruck (1) für $m=2$ und $k=3$ bewiesen. Wir folgen in weiten Teilen ihrer Argumentation.

Aus den Gleichungen (3) und (5) folgt wegen⁹¹

$$J_{-m}(z) = (-1)^m J_m(z) \quad (7)$$

für die in Gl.(6) aufgeführten drei Fälle für $\tilde{g}(\varphi_h)$:

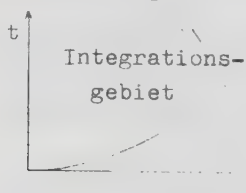
$$FT_2 \left\{ g(h) \frac{\sin(m\varphi_h)}{\cos(m\varphi_h)} \right\} = \frac{2\pi}{i^m} \frac{\sin(m\phi_\sigma)}{\cos(m\phi_\sigma)} \int_0^\infty dh \cdot h \cdot g(h) \cdot J_m(2\pi h\sigma) \quad (8)$$

Setzen wir nun in das Integral der Gl.(8) $g(h)$ (Gl.(2a)) ein, so erhalten wir:

$$\int_0^\infty dh \cdot h \cdot g(h) \cdot J_m(2\pi h\sigma) = \frac{i^m \pi^{k-1}}{(2\pi\sigma)^k} \int_0^\infty du \cdot u^{k-1} \cdot J_m(u) \int_{\frac{u^2}{4\pi\sigma^2}}^\infty dt \cdot t^{(m-k)/2} e^{-t} \quad (9)$$

mit $u = 2\pi h\sigma$

Die Integration kann vertauscht werden, wenn man das gleiche Integrationsgebiet überstreicht:



Das Integrationsgebiet wird in dem t-u-Diagramm durch die t-Achse und die Kurve $t = u^2/(4\pi\sigma^2)$ bzw. $u = 2\sigma\sqrt{\pi t}$ begrenzt.

Gl.(9) läßt sich also schreiben:

$$\int_0^\infty dh \cdot h \cdot g(h) \cdot J_m(2\pi h\sigma) = \sigma^{-k} \frac{i^m}{2^k \pi} \cdot I \quad (10)$$

mit $I = \int_0^\infty dt \cdot t^{(m-k)/2} e^{-t} \int_0^{2\sqrt{\pi t}} du \cdot u^{k-1} \cdot J_m(u)$

Und damit wird Gl.(8) zu:

$$FT_2 \left\{ g(h) \frac{\sin(m\varphi_h)}{\cos(m\varphi_h)} \right\} = \sigma^{-k} \frac{\sin(m\phi_\sigma)}{\cos(m\phi_\sigma)} \frac{1}{2^{k-1}} \cdot I \quad (11)$$

Andererseits muß wegen der oben aufgestellten Behauptung (1) gelten:

$$FT_2 \left\{ g(h) \frac{\sin(m\varphi_h)}{\cos(m\varphi_h)} \right\} = \sigma^{-k} \frac{\sin(m\phi_\sigma)}{\cos(m\phi_\sigma)} \int_{\frac{m+k}{2}, \pi\sigma^2}^\infty \quad (12)$$

Es muß also gezeigt werden, daß

$$\frac{1}{2^{k-1}} \cdot I = \int_{\frac{m+k}{2}, \pi\sigma^2}^\infty \quad (13)$$

Für $\sigma = 0$ ist Gl.(13) erfüllt. Um zu beweisen, daß Gl.(13) für alle σ gilt, genügt es zu zeigen, daß die Ableitungen nach σ für beide Seiten von Gl.(13) gleich sind. Es muß also gelten:

$$\frac{d}{d\sigma} \left(\frac{1}{2^{k-1}} \cdot I \right) \stackrel{!}{=} \frac{d}{d\sigma} \left\{ Y\left(\frac{m+k}{2}, \pi\sigma^2\right) \right\}. \quad (14)$$

Für die linke Seite von Gl.(14) erhalten wir:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\sigma} \left(\frac{1}{2^{k-1}} \cdot I \right) &= \frac{1}{2^{k-1}} \int_0^\infty dt \cdot t^{(m-k)/2} e^{-t} \frac{d}{d\sigma} \int_0^{2\sigma\sqrt{t}} du \cdot u^{k-1} J_m(u) \\ &= \frac{1}{2^{k-1}} \int_0^\infty t^{(m-k)/2} e^{-t} dt \cdot (2\sqrt{t})^k \cdot \sigma^{k-1} \cdot J_m(2\sigma\sqrt{t}) \\ &= 2\pi^{k/2} \sigma^{k-1} \int_0^\infty dt \cdot t^{m/2} \cdot e^{-t} \cdot J_m(2\sigma\sqrt{t}) \\ (\text{mit } x^2=t) &= 4\pi^{k/2} \sigma^{k-1} \int_0^\infty dx \cdot x^{m+1} \cdot e^{-x^2} J_m(2\sigma\sqrt{x}) \\ +) &= 2\pi^{(m+k)/2} \sigma^{m+k-1} e^{-\pi\sigma^2}. \end{aligned} \quad (15)$$

Die rechte Seite von Gl.(14) ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\sigma} \left\{ Y\left(\frac{m+k}{2}, \pi\sigma^2\right) \right\} &= \frac{d}{d\sigma} \int_0^{\pi\sigma^2} dt \cdot t^{(m+k-2)/2} e^{-t} \\ &= 2\pi\sigma \left(\pi\sigma^2 \right)^{\frac{m+k}{2}-1} e^{-\pi\sigma^2} \\ &= 2\pi^{(m+k)/2} \sigma^{m+k-1} e^{-\pi\sigma^2}. \end{aligned} \quad (16)$$

Wegen der Gleichheit von Gl.(15) und (16) ist Gl.(14) erfüllt. Damit ist gezeigt, daß Gl.(13) für alle σ gilt, und die Behauptung (1) ist somit bewiesen.

+) siehe ⁹⁴ S. 50 (24)

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- ¹C.H. Townes: Determination of Nuclear Moments
in Handbuch der Physik Bd. XXXVIII/1
Springer Verlag - Berlin - Göttingen - Heidelberg 1958
- ²A. Abragam: The Principles of Nuclear Magnetism
Oxford - At the Clarendon Press 1961
- ³F.W. Richter, D. Wiegandt; Z.Phys. 217, 225 (1968)
- ⁴R.F. Christy; Phys.Rev. 94, 1077 (1954)
- ⁵C.A. Barnes; Phys.Rev. 97, 1226 (1955)
- ⁶J. Lindskog, T. Sundström, P. Sparnman in "Perturbed Angular Correlations" ed. by K. Karlsson, E. Matthias, K. Siegbahn
North-Holland Publishing Company - Amsterdam 1964
- ⁷W.A. Ranken, T.W. Bonner, J.H. McCrary; Phys.Rev. 109, 1646
(1958)
- ⁸E. Matthias, W. Schneider, R.M. Steffen; Phys.Lett. 4, 41 (1963)
- ⁹E. Matthias, B. Olsen, W. Schneider; Ark.Fys. 24, 245 (1963)
- ¹⁰C. Bernhardt - Diplomarbeit - Marburg 1970
- ¹¹R.M. Sternheimer; Phys.Rev. 80, 102 (1950)
- ¹²R.M. Sternheimer; Phys.Rev. 84, 244 (1951)
- ¹³R.M. Sternheimer, H.M. Foley; Phys.Rev. 92, 146 (1953)
- ¹⁴H.M. Foley, R.M. Sternheimer, D. Tycko; Phys.Rev. 92, 734 (1954)
- ¹⁵P.W. Langhoff, R.P. Hurst; Phys.Rev. 139, A1415 (1965)
- ¹⁶F.D. Peicock, W.R. Johnson; Phys.Rev. 187, 39 (1969)
- ¹⁷R.M. Sternheimer; Phys.Rev. 146, 140 (1966)
- ¹⁸G. Burns, E.G. Wikner; Phys.Rev. 121, 155 (1961)
- ¹⁹E.H. Carlson, H.S. Adams; J.Chem.Phys. 51, 388 (1969)
- ²⁰R.G. Barnes, S.L. Segel, W.H. Jones Jr.; J.Appl.Phys.
Suppl. to Vol. 33, 269 (1962)
- ²¹A. Narath; Phys.Rev. 136, A766 (1964)
Phys.Rev. 140, A552 (1965)
- ²²D.V.G.L. Narasimha Rao, A. Narasimhamurti; Phys.Rev. 132, 961
(1963)
- ²³B. Morosin, A. Narath; J.Chem.Phys. 40, 1958 (1964)
- ²⁴E. Brun, S. Hafner, F. Wäldner; Helv.Phys.Acta 34, 391 (1961)

- ²⁵E. Brun, S. Hafner; Z.Krist. 117,63(1962)
- ²⁶S. Hafner, P. Hartmann; Helv.Phys.Acta 37,348(1964)
- ²⁷S. Hafner, M. Raymond; J.Chem.Phys. 49,3570(1968)
- ²⁸S. Hafner, M. Raymond; J.Chem.Phys. 52,379(1970)
- ²⁹M. Raymond, S. Hafner; Phys.Rev. B 1,979(1970)
- ³⁰M. Raymond; Phys.Rev. B 3,3692(1971)
- ³¹D. Schwarzenbach; Z.Krist. 123,422(1966)
- ³²J.O. Artmann; Phys.Rev. 143,541(1966)
- ³³J.O. Artmann, A.H. Muir, H. Wiedersich; Phys.Rev. 173,337
(1968)
- ³⁴R.R. Sharma, T.P. Das; J.Chem.Phys. 41,3581(1964)
- ³⁵H.C. Bolton, C.A. Sholl; J.Nucl.Mat. 14,265(1964)
- ³⁶C.A. Sholl; Proc.Phys.Soc. 87,897(1966)
- ³⁷D.P. Johnson, R. Ingalls; Phys.Rev. B 1,1013(1970)
- ³⁸H. Heitler, F. London; Z.Phys. 44,455(1927)
- ³⁹C.A. Coulson: Valence
Oxford - At the Clarendon Press 1952
- ⁴⁰H.L. Schläfer, G.Gliemann: Einführung in die Ligandenfeld-
theorie
Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt/Main 1967
- ⁴¹C.H. Townes, B.P. Dailey; J.Chem.Phys. 17,782(1949)
- ⁴²B.P. Dailey, C.H. Townes; J.Chem.Phys. 23,118(1955)
- ⁴³B.P. Dailey; J.Phys.Chem. 57,490(1953)
- ⁴⁴C.H. Townes, A.L. Schawlow: Microwave Spectroscopy
McGraw-Hill Book Company, Inc.
New York - Toronto - London 1955
- ⁴⁵T.P. Das, E.L. Hahn: Nuclear Quadrupol Spectroscopy
Solid State Physics Suppl. 1
Academic Press New York - London 1958
- ⁴⁶E.A.C. Lucken: Nuclear Quadrupol Coupling Constants
Academic Press London - New York 1969
- ⁴⁷M.A. whitehead, H.H. Jaffé; Trans. Faraday Soc. 57,1884(1961)
- ⁴⁸M.A. whitehead, H.H. Jaffé; Theor.Chim.Acta(Berlin) 1,209
(1963)
- ⁴⁹K. Sugimoto, A.Mizobuchi, K. Nakai; Phys.Rev. 134,B539(1964)

- ⁵⁰R.G. Barnes, W.V. Smith; Phys. Rev. 93,95(1954)
- ⁵¹D.A. Gilbert, A. Roberts, P.A. Griswold; Phys.Rev. 76,1723
(1949)
- ⁵²A.L. Companion: Chemical Bonding
McGraw-Hill 1964
- ⁵³P.w.M. Glaudemans - Fysisch Laboratorium Rijksuniversiteit
Utrecht: Private Mitteilung
- ⁵⁴R. Bersohn, R.G. Shulman; J.Chem.Phys. 45,2298(1966)
- ⁵⁵S. Kojima, K. Tsukada, S. Ogawa, A. Shimanchi, Y. Abe;
J.Phys.Soc.Japan 9,805(1954)
- ⁵⁶E.H. Carlson, H.S. Adams; J.Chem.Phys. 51,383(1969)
- ⁵⁷T.P.P. Hall, W. Hayes, R.W.H. Stevenson, J. Wilkens;
J.Chem.Phys. 38,1977(1963)
- ⁵⁸L.E. Orgel: An Introduction to Transition-Metal Chemistry
Ligand-Field Theory 2nd Edition 1966
Methuen & Co Ltd - London 1970
- ⁵⁹J.S. Griffith: The Theory of Transition-Metal Ions
Cambridge - At the University Press 1971
- ⁶⁰R.W.G. Wyckoff: Crystal Structures 2nd Edition, Vol. 1
Interscience Publishers
a division of John Wiley & Sons, New York - London -
Sydney 1963
- ⁶¹R.W.G. Wyckoff: Crystal Structure 2nd Edition, Vol. 2
Interscience Publishers
a division of John Wiley & Sons, New York - London -
Sydney 1964
- ⁶²International Tables for X-Ray Crystallography
Volume I: Symmetry Groups
Edited by N.F.M. Henry and K. Lonsdale
Kynoch Press - Birmingham 1952
- ⁶³J.W. Stout, A. Reed; J.Amer.Chem.Soc. 76,5279(1954)
- ⁶⁴W.H. Baur; Naturw. 12,349(1957)
- ⁶⁵J.W. Stout, R.G. Shulman; Phys.Rev. 118,1136(1960)
- ⁶⁶M. Tinkham; Proc.Roy.Soc. A 236,535(1956)
- ⁶⁷A. Weiss, K. Hattenbach; Z.Phys.Chem. Neue Folge 21,293(1961)
- ⁶⁸R.G. Shulman; Phys.Rev. 121,125(1961)
- ⁶⁹R.G. Shulman, S. Sugano; Phys.Rev. 130,506(1963)
- ⁷⁰K. Hirakawa; J.Phys.Soc.Jap. 19,1678(1964)
- ⁷¹R.G. Shulman, K. Knox; Phys.Rev. 119,94(1960)

- 72 M.B. Walker, R.W.H. Stevenson; Proc.Phys.Soc. 87,35(1966)
- 73 J.H.M. Thornley, C.G. Windsor, J. Owen; Proc.Roy.Soc. A 284
252(1965)
- 74 H.M. Gladney; Phys.Rev. 146,253(1966)
- 75 K. Egashira, K. Hirakawa; J.Phys.Soc.Jap. 22,344(1967)
- 76 Le Dang Khoi, P. Veillet; Phys.Rev. B 11,4128(1975)
- 77 R.G. Shulman, V. Jaccarino; Phys.Rev. 108,1219(1957)
- 78 R.P. Lowndes, D.H. Martin; Proc.Roy.Soc. A 308,473(1969)
- 79 B. Szigetti; Trans.Faraday Soc. 45,155(1949)
- 80 J. Owen, J.H.M. Thornley; Rep.Progr.Phys. 29,675(1966)
- 81 W. Kornahl, F.W. Richter; Nucl.Instr.Meth. 67,169(1969)
- 82 B. Di Bartolo: Optical Interactions in Solids
John Wiley & Sons, Inc.
New York - London - Sydney - Toronto 1968
- 83 B.R. Nijboer, F.W. de Wette; Physica 23,309(1957)
- 84 B.R. Nijboer, F.W. de Wette; Physica 24,422(1958)
- 85 F.W. de Wette, B.R. Nijboer; Physica 24,1105(1958)
- 86 F.W. de Wette; Phys.Rev. 123,103(1961)
- 87 F.W. de Wette, G.E. Schacher; Phys.Rev. 137, A 78 (1965)
- 88 F.W. de Wette: Errata zu ⁸⁷
- 89 F.W. de Wette: Appendices zu ⁸⁷
- 90 H. Meschkowski: Reihenentwicklung in der mathematischen
Physik S. 22
Bibliographisches Institut - Mannheim 1963
- 91 Bateman Manuscript Project: Higher Transcendental Functions
edited by A. Erdélyi Vol. II
McGraw-Hill - New York 1953
- 92 K. Rottmann: Mathematische Formelsammlung 2. Auflage
Bibliographisches Institut - Mannheim 1960
- 93 J.F. Nye: Physical Properties of Crystals
Oxford. - At the Clarendon Press 1967
- 94 Bateman Manuscript Project: Tables of Integral Transforms
edited by A. Erdélyi Vol. I
McGraw-Hill - New York - Toronto - London 1954
- 95 Meyer's Großer Rechenduden
Bibliographisches Institut - Mannheim 1961

Lebenslauf

Am 17. September 1943 wurde ich als Sohn des Dipl.Kfm. Eduard Bernhardt und seiner Ehefrau Ruth, geb. Fächtnr, in Wien geboren. Nach dem Besuch von vier Klassen Volksschule und sechs Klassen Gymnasium in Wien übersiedelte ich nach Stuttgart, wo ich am 1. März 1963 die Reifeprüfung am Wilhelms-gymnasium ablegte.

Im Wintersemester 1963/64 begann ich das Studium der Physik an der Westfälischen-Wilhelms-Universität in Münster, wo ich im November 1966 die Diplom-Vorprüfung ablegte. Ab Sommersemester 1967 war ich Student der Philipps-Universität Marburg, an der ich am 22. Dezember 1970 mein Studium mit der Diplom-hauptprüfung abschloß.

Von Dezember 1970 bis Februar 1973 war ich wissenschaftliche Hilfskraft, seit Mai 1973 bin ich wissenschaftlicher Angestellter am Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren:

Bittel, Hartnagel, Hellenthal, Huster, Kappler, Mann (Münster) und Blume, Bock, Cappeller, Gradmann, Ludwig, Nadelung, Richter, Stuke, Suchy, Walcher, Wolter (Marburg) in Physik;

Behnke, Petersson, Pinl, Rothstein, Thoma, Ulm, Werner, Wohlfahrt (Münster) in Mathematik;

Hoppe, Micheel, Schäfer, Schnering (Münster) in Chemie;

Starke (Marburg) in Kernchemie.

Herrn Prof.Dr. F.W. Richter danke ich für die Diskussionen,
die für die Abfassung dieser Arbeit von Bedeutung waren.
Herrn Dr. J. Pebler und Herrn Prof.Dr. D. Babel vom Fach-
bereich Chemie danke ich, daß sie mir einige Fluoride zur
Verfügung gestellt haben. Mein Dank gilt auch Herrn
Dr. W. Gemeinhardt, der mir bei Rechner-Problemen zur Seite
gestanden hat, und den Herren J. Maier und L. Kaletsch,
die für reibungslose Experimente an der 5-MeV-Beschleuniger-
Anlage sorgten.

